

Synthese, Charakterisierung und Halbleitereigen-
schaften von polymeren SCHIFF'schen Basen und
Polychelaten des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Werner E. Wille
aus Berlin

1970

Synthese, Charakterisierung und Halbleitereigen-
schaften von polymeren SCHIFF'schen Basen und
Polychelaten des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Werner E. Wille
aus Berlin



1. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke
2. Gutachter: Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1970

Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität in Berlin-Dahlem unter Leitung von Herrn Professor Dr. G. Manecke durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, gilt mein besonderer Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und dem steten dafür aufgebrauchten Interesse, sowie für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und der finanziellen Mittel.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALT

Seite

1.	Einleitung	5
2.	Aufgabenstellung	6
3.	Allgemeiner Teil	8
3.1.	Übersicht über bisher in der Literatur beschriebene polymere SCHIFFsche Basen und entsprechende Polychelate	8
3.2.	Organische Halbleiter	10
3.3.	Übersicht über bisherige Leitfähigkeitsmessungen an polymeren SCHIFFschen Basen, Polychelaten und Koordinationspolymeren in der Literatur	13
4.	Spezieller Teil	15
4.1.	Synthese und Charakterisierung der Verbindungen	15
4.1.1.	Polymere SCHIFFsche Basen aus 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd und Di- bzw. Tetraaminverbindungen	15
4.1.2.	Polychelate aus 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd und Diaminen	21
4.1.3.	Übersicht über drei Reaktionswege zur Darstellung dieser Polychelate	26
4.1.4.	Polymere SCHIFFsche Basen aus 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd und Diaminohydroxyverbindungen	30
4.1.5.	Polychelate aus 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd und Diaminohydroxyverbindungen	33
4.1.6.	Koordinationspolymere des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds	35
4.1.7.	Monomere Verbindungen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds	38
4.1.8.	Monomere Modellverbindungen des Salicylaldehyds	39
4.2.	Halbleitereigenschaften der dargestellten Verbindungen	43
4.2.1.	Prinzip der Leitfähigkeitsmessung (Messzelle etc.)	43
4.2.2.	Messergebnisse der polymeren SCHIFFschen Basen	46
4.2.3.	Messergebnisse der Polychelate	52
4.2.4.	Messergebnisse der Koordinationspolymeren	55
4.2.5.	Messergebnisse der monomeren Modellverbindungen	55
4.2.6.	Übersicht über die Messergebnisse	60
5.	Experimenteller Teil	62
6.	Zusammenfassung	76
7.	Literaturverzeichnis	83

VERZEICHNIS DER TABELLEN UND ABBILDUNGEN

Seite

Tab. 1	Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum der polymeren SCHIFFschen Basen aus Diaminoverbindungen	20
Tab. 2	Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum der entsprechenden Polychelate	20
Tab. 3	Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum der polymeren SCHIFFschen Basen aus Diaminohydroxyverbindungen	32
und 4		
Tab. 5	Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum der entsprechenden Polychelate	34
Tab. 6	Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum der monomeren Verbindungen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds	34
Tab. 7	Leitfähigkeitswerte der polymeren SCHIFFschen Basen aus aliphatischen Diaminoverbindungen	47
Tab. 8	Leitfähigkeitswerte der polymeren SCHIFFschen Basen aus aromatischen Diaminoverbindungen	48
Tab. 9	Leitfähigkeitswerte der polymeren SCHIFFschen Basen aus Diaminohydroxyverbindungen	49
Tab. 10	Leitfähigkeitswerte der Polychelate aus Diaminoverbindungen	51
Tab. 11	Leitfähigkeitswerte der Polychelate aus Diaminohydroxyverbindungen	53
Tab. 12	Leitfähigkeitswerte der Koordinationspolymeren des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds und seines Dioxims	56
Tab. 13	Leitfähigkeitswerte der SCHIFFschen Basen des Salicylaldehyds mit Diaminohydroxyverbindungen	57
Tab. 14	Leitfähigkeitswerte der Nickelchelate des Salicylaldehyds mit Diaminohydroxyverbindungen	58
Tab. 15	Analysenergebnisse der polymeren SCHIFFschen Basen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit aliphatischen Diaminoverbindungen	69
Tab. 16	Analysenergebnisse der polymeren SCHIFFschen Basen aus aromatischem Diaminoverbindungen	70
Tab. 17	Analysenergebnisse der Polychelate und der Koordinationspolymeren des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds	71
Tab. 18	Analysenergebnisse der polymeren SCHIFFschen Basen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit Diaminohydroxyverbindungen	72
Tab. 19	Analysenergebnisse der Polychelate des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit Diaminohydroxyverbindungen	73
Tab. 20	Analysenergebnisse der monomeren SCHIFFschen Basen des Salicylaldehyds	74
Tab. 21	Analysenergebnisse der Nickelchelate des Salicylaldehyds	75
Abb. 1	Messzelle für Leitfähigkeitsmessungen	43

1. EINLEITUNG

Erste Veröffentlichungen über elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen an organischen Substanzen sind schon um 1900 erschienen.^{1,2)} Erst vier Jahrzehnte später häufen sich Veröffentlichungen über Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an organischen Verbindungen, besonders an Phthalocyaninen³⁻⁶⁾ und an biologisch interessanten Verbindungen.⁷⁾ Bis heute hat die Zahl und der Umfang derartiger Veröffentlichungen ständig zugenommen, und man findet auch eine Reihe von zusammenfassenden Darstellungen über dieses Gebiet, zum Beispiel⁸⁻¹¹⁾.

Organische Halbleiter, zu denen man organische Substanzen zählt, die eine elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung von 10^3 bis $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ besitzen, nehmen neben den typischen anorganischen Halbleitern eine Mittelstellung zwischen den Metallen einerseits und den Isolatoren andererseits ein. Während wir bei den Metallen eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur beobachten, finden wir ähnlich wie bei den anorganischen Halbleitern bei den meisten bisher untersuchten organischen Halbleitern dagegen eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur.

Für den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern sind verschiedene Theorien aufgestellt worden, von denen als wichtigster Vertreter das Bändermodell von LE BLANC¹²⁾, THAXTON¹³⁾, TRENDELENBURG¹⁴⁾ und KATZ¹⁵⁾ genannt sei.

Allerdings existiert bisher keine allgemeingültige Theorie, in der alle Befunde an organischen Halbleitern Berücksichtigung finden. Durch ihre Unempfindlichkeit gegenüber Fremdionen und ihre relativ hohe Korrosionsfestigkeit im Gegensatz zu den anorganischen Halbleitern bietet sich eine praktische Anwendung an, wie es auch in einigen Patenten vorgeschlagen wird.¹⁶⁻¹⁹⁾ Die Temperaturabhängigkeit und in gewissem Umfang auch die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit organischer Halbleiter ergibt hier eine große Anzahl von Stoffen, die zur Herstellung temperatur- und druckabhängiger Widerstände benutzt werden können.^{19, 20)}

Inzwischen haben sich die Untersuchungen über Leitfähigkeitsmessungen auf zahlreiche Verbindungsklassen der organischen Chemie ausgedehnt, so auch auf Verbindungen, die den in dieser Arbeit dargestellten und beschriebenen polymeren SCHIFFschen Basen und polymeren Metallchelaten ähnlich sind.

2. AUFGABENSTELLUNG

Die relativ hohe elektrische Leitfähigkeit einiger Polychelate zum Beispiel mit Phthalocyaninstruktur²⁴⁻²⁷⁾, die sich außerdem durch eine gute Thermostabilität auszeichnen, und einiger Koordinationspolymerer, wie zum Beispiel das polymere Kupferrubeanat²⁸⁾ gaben den Anstoß, neue Polychelate darzustellen und deren elektrische Leitfähigkeit zu untersuchen. Als Polychelate wurden solche Verbindungen ausgesucht, die die von PFEIFFER²⁹⁾ dargestellten Chelate Salicylaldehydäthylendiimin-Nickel und Salicylaldehyd-o-Phenylendiimin-Nickel als wiederkehrende Grundeinheit in einem polymeren Metallchelate enthalten. Dazu muß man das Prinzip der Umsetzung des Salicylaldehyds und seiner Derivate mit Diaminoverbindungen zu SCHIFFschen Basen und weiter zu Metallchelaten auf aromatische Dialdehyde mit jeweils zur Carbonylgruppe o-ständigen Hydroxygruppen übertragen. Man gelangt so zu polymeren SCHIFFschen Basen und den entsprechenden Polychelaten. Als Dialdehyd wurde der 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd^{30,31)} ausgewählt, mit dem noch keine polymeren SCHIFFschen Basen oder Polychelate dargestellt worden sind.

Die Umsetzung dieses Dialdehyds mit einer Reihe von Diaminoverbindungen und mit Diaminohydroxyverbindungen mit jeweils zur Aminogruppe o-ständigen Hydroxygruppen zu polymeren SCHIFFschen Basen sowie deren Chelatbildungsfähigkeit mit Übergangsmetallen war zu untersuchen. Weiterhin war festzustellen, inwieweit die chemische Konstitution der SCHIFFschen Basen einen Einfluß auf deren elektrische Leitfähigkeit besitzt und wie sich die Leitfähigkeit ändert, wenn man von der polymeren SCHIFFschen Base zum Polychelat übergeht. Durch Variation des Metalls im Chelatzentrum bei gleicher Diaminokomponente sollte die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Metallzentralatom im Polychelat festgestellt werden. Bisher gibt es keine Beschreibung von Leitfähigkeitsmessungen an derartigen oder ähnlich gebauten Verbindungen.

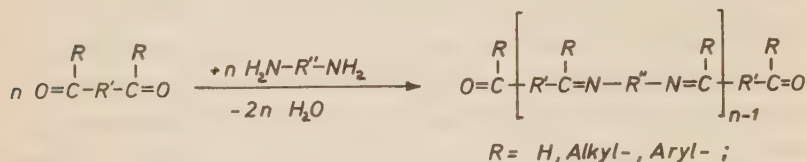
Durch Umsetzung des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds selbst, als auch seines Dioxims und Dianils mit Metallsalzen sollten Koordinationspolymere dargestellt

werden, deren elektrische Leitfähigkeit gemessen und einmal mit den Leitfähigkeiten der dargestellten Polychelate, zum anderen mit den Leitfähigkeiten ähnlich gebauter, bekannter Koordinationspolymeren verglichen werden sollte. Da es für die polymeren SCHIFFschen Basen und Polychelate aus 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd und Diaminohydroxyverbindungen sowie einiger Di- und Tetraaminverbindungen keine monomeren Analoga gibt, sollten diese monomeren Modellverbindungen durch Umsetzung des Salicylaldehyds mit eben diesen Diaminohydroxyverbindungen bzw. Di- und Tetraaminverbindungen dargestellt und charakterisiert werden. Auch interessiert hier die elektrische Leitfähigkeit der Monomeren, um sie mit denen der entsprechenden Polymeren vergleichen zu können. Doch sollte der Umfang der vorliegenden Arbeit auf die Synthese und Charakterisierung von polymeren SCHIFFschen Basen und Polychelaten und auf physikalische Messungen der Gleichstromleitfähigkeit ohne weitergehende Interpretation im Rahmen der modernen Festkörperphysik beschränkt bleiben.

3. ALLGEMEINER TEIL

3.1. ÜBERSICHT ÜBER BISHER IN DER LITERATUR BESCHRIEBENE POLYMERE SCHIFFSCHE BASEN UND ENTSPRECHENDE POLYCHELATE

Polymere SCHIFFsche Basen sind allgemein durch Kondensation von Dialdehyden oder Diketonen mit Diaminoverbindungen zugänglich.



Verwendet man Dialdehyde, die jeweils in o-Stellung zur Carbonylgruppe eine Hydroxygruppe tragen, so gelangt man bei der Umsetzung mit solchen Diaminoverbindungen, bei denen die beiden Aminogruppen o-ständig bzw. 1.2 benachbart sind, zu polymeren SCHIFFschen Basen, die analog den monomeren SCHIFFschen Basen des Salicylaldehyds²⁹⁾ die Eigenschaft besitzen, mit Metallsalzlösungen einiger Übergangsmetalle wie Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen die entsprechenden polymeren Metallchelate zu bilden.

So beschreiben MARVEL und TARKÖY die Umsetzung von o-Phenylendiamin mit 5.5'-Methylenbissalicylaldehyd³²⁾ und mit Bis(salicylaldehyd)-5.5'-sulfon³³⁾ zu polymeren SCHIFFschen Basen und die Bildung der entsprechenden Polychelate mit den Übergangsmetallen Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen. Dieselben Autoren stellten auch aus Hydrazin und den beiden oben erwähnten Dialdehyden Polyazine dar, die aber keine Polychelate bilden.³⁴⁾

Einige weitere Umsetzungen dieser Dialdehyde mit 2.6-Bis(aminomethyl)pyridin, Diäthylentriamin und Triäthylendiamin zu polymeren SCHIFFschen Basen und Polychelaten mit verschiedenen Übergangsmetallen beschreiben GOODWIN und BAILAR.³⁵⁾ Eine polymere SCHIFFsche Base und ein Polykupferchelate stellten LEBSADZE u.a.³⁶⁾ aus 2.4-Dihydroxyisophthalaldehyd und o-Phenylendiamin dar.

Vier polymere SCHIFFsche Basen, aber keine entsprechenden Polychelate beschreibt LAVERTY³⁷⁾. Sie werden dargestellt durch Umsetzung von 2.4-Dihydroxyisophthalaldehyd und 3.3'-Methylenbissalicylaldehyd jeweils mit p-Phenylendiamin und 4.4'-Diaminodiphenylmethan.

Eine Reihe von 28 polymeren SCHIFFschen Basen und einige Polychelate beschreibt GERSHUNS³⁸⁾. Dort werden verschiedenen Diaminophenole, Triaminophloroglucin und 4.4'-Dihydroxy-3.3'-Diaminodiphenylsulfon mit Glyoxal, Phthalaldehyd, Terephthalaldehyd und Methylenbissalicylaldehyd umgesetzt und daraus einige Metallchelate der Übergangsmetalle dargestellt. Eine weitere Beschreibung ähnlicher SCHIFFscher Basen findet man bei BAYER^{39,40)}, sowie bei KRÄSSIG und GRÄBER⁴¹⁾.

Ein Koordinationspolymere aus dem 4.6-Dihydroxyisophthalaldehyd und Kobaltacetat schließlich beschreibt CALVIN⁴²⁾.

Polymere SCHIFFsche Basen und Koordinationspolymere, deren elektrische Leitfähigkeit und thermische Aktivierungsenergie in der Literatur beschrieben werden, sind unter 3.3 aufgeführt.

3.2. ORGANISCHE HALBLEITER

Der Bereich der organischen Halbleiter als Zwischenglied zwischen den Metallen bzw. den metallischen und metalloxidischen Halbleitern und den Isolatoren erstreckt sich über eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von 10^3 bis $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Schon frühzeitig sind Leitfähigkeitsmessungen an monomeren und niedermolekularen organischen Verbindungen beschrieben worden; erst in letzter Zeit häufen sich Arbeiten über Leitfähigkeitsmessungen an polymeren organischen Verbindungen. (s. Einleitung)

Je nach dem elektrischen Ladungstransport unterscheidet man zwei Hauptgruppen polymerer Halbleiter. Auf der Grenze zu den Isolatoren finden wir einige Polymere wie z.B. Polyäthylen, bei denen auf Grund der Bindungsverhältnisse im Makromolekül durch lokalisierte σ -Elektronen an sich kein Ladungstransport durch Elektronen, sondern nur gegebenenfalls durch zugesetzte oder darin erzeugte Fremdionen erfolgt. Einen elektronischen Ladungstransport finden wir zum Beispiel bei den Polyenen und Polyinen; hier ermöglichen leicht delokalisierbare π -Elektronen den Ladungstransport im Makromolekül und die sich überlappenden π -Systeme den intermolekularen Ladungsübertritt. Durch Messung des HALL-Effektes^{43,44)} kann man prinzipiell zwischen elektronischen und ionischen Ladungstransport unterscheiden, doch bereitet die Messung dieses Effektes an organischen Halbleitern mit relativ niedriger Leitfähigkeit erhebliche messtechnische Schwierigkeiten. Zur Unterscheidung des Vorzeichens der Ladungsträger bei elektronischer Leitung dient die Messung der Thermo-EMK⁴⁵⁾.

Während wir bei den Metallen eine Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur beobachten, finden wir bei den meisten organischen Halbleitern mit elektro-nischen Leitungsmechanismus eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit läßt sich die thermische Aktivierungsenergie ΔE eines organischen Halbleiters bestimmen, denn alle bisher in Bezug auf die Leitfähigkeit σ vermessenen organischen Halbleiter gehorchen fast ausnahmslos dem Exponentialgesetz

$$\sigma_T = \sigma_o \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E}{2kT} \right) \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

in einem Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis ca. 150°C;

In Gleichung (1) bedeuten:

k = Boltzmann -Konstante (Dimension: $0,86 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{grad}}$)

T = absolute Temperatur (Dimension: °K)

σ_o = Präexponentialfaktor (Dim.: $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

ΔE = Thermische Aktivierungsenergie (Dim.: eV)

Durch Logarithmieren der Gleichung (1) erhält man folgende Gleichung:

$$\ln \sigma_T = \ln \sigma_o - \frac{\Delta E}{2k} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

bzw. im dekadischen Logarithmus :

$$\lg \sigma_T = \lg \sigma_o - \frac{\Delta E \cdot 2,303}{2k} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Trägt man also in einem Diagramm den dekadischen Logarithmus der gemessenen Leitfähigkeit σ gegen die dazugehörige reziproke Temperatur auf, so erhält man bei Gültigkeit der Gleichung (1) für die entsprechende untersuchte Substanz eine Gerade (bzw. eine Ausgleichsgerade), aus deren Steigung sich der Wert der thermischen Aktivierungsenergie ΔE berechnen läßt und deren Achsenabschnitt mit der Ordinate den Logarithmus des Präexponentialfaktors σ_o liefert. Die thermische Aktivierungsenergie entspricht nach dem Bändermodell¹²⁻¹⁴⁾ dem Energiebetrag, der nötig ist, Elektronen aus dem "Valenzband" in das "Leitungsband" anzuheben.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit σ erfolgt hauptsächlich durch Strom- oder Widerstandsmessungen an Kristallen, vergossenen Filmen oder gepreßten Tabletten der jeweiligen Substanz. Da nicht alle Phänomene an organischen Halbleitern befriedigend mit dem Bändermodell erklärt werden können, wurden auch andere Theorien der elektrischen Ladungsübertragung aufgestellt, so zum Beispiel der Tunneleffekt bzw. die Tunnelung⁵⁾. Generell kann man sagen, daß es für alle beobachteten Erscheinungen an organischen halbleitenden Substanzen trotz vieler Ansätze noch keine allgemeingültige Theorie gibt, die alle bisherigen Ergebnisse beinhaltet und berücksichtigt.

3.3. BISHERIGE ERGEBNISSE DER LEITFÄHIGKEITSBESTIMMUNGEN AN POLYMEREN SCHIFFSCHEN BASEN, POLYCHELATEN UND KOORDINATIONSPOLYMEREN IN DER LITERATUR

Die ersten Veröffentlichungen über Leitfähigkeitsmessungen an polymeren SCHIFFschen Basen stammen von AKITT und POPOV. AKITT²²⁾ beschreibt sechs polymere SCHIFFsche Basen, die er durch Umsetzung von Glyoxal und Terephthalaldehyd mit p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin und 2.4-Diaminophenol erhält. Die Leitfähigkeit dieser Polymeren liegt in einem Bereich von $4,7 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Glyoxal und 2.4-Diaminophenol) und $1,0 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Glyoxal und p-Phenylendiamin).

POPOV²³⁾ setzt Diacetyl, Glyoxal und Terephthalaldehyd mit p-Phenylendiamin um und gibt für die erhaltenen polymeren SCHIFFschen Basen Leitfähigkeitswerte zwischen $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 2,0 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Terephthalaldehyd und p-Phenylendiamin) und $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 1,1 \cdot 10^{-18} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Diacetyl und p-Phenylendiamin) an. In einer anderen Arbeit beschreibt POPOV⁴⁶⁾ zehn polymere SCHIFFsche Basen aus verschiedenen Dicarbonylverbindungen wie Glyoxal, Diacetyl, Benzil, Terephthalaldehyd, 4,4'-Diacetyldiphenylmethan, 4,4'-Diacetyldiphenyläther und 4,4'-Diacetyldiphenylsulfid mit den Diaminokomponenten p-Phenylendiamin und 2.6-Diaminopyridin. Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit liegen zwischen

$\sigma_{423^\circ\text{K}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (4,4'-Diacetyldiphenyläther und p-Phenylendiamin) und $\sigma_{423^\circ\text{K}} = 8,0 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Benzil und 2.6-Diaminopyridin).

Die Umsetzung von Dicarbonylverbindungen mit Hydrazin ergibt Polyazine. Eine Reihe von Polyazinen werden von TOPCHIEV^{47,48)} et al. durch Kondensation von Glyoxal, Diacetyl, Benzil, 4,4'-Diacetyldiphenyläther mit Hydrazin erhalten.

Die Werte der Leitfähigkeitsmessungen liegen in einem Bereich von $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 7,0 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E = 1,60 \text{ eV}$ (Glyoxal) und $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 2,0 \cdot 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E = 2,68 \text{ eV}$ (4,4'-Diacetyldiphenyläther).

Mit den Diaminokomponenten p-Phenylendiamin und 2.6-Diaminopyridin und den angegebenen sowie weiteren Dicarbonylverbindungen wurden in derselben Arbeit auch eine Reihe von polymeren SCHIFFschen Basen dargestellt.

Deren elektrische Leitfähigkeiten liegen in einem Bereich von $\sigma_{293^\circ\text{K}} = 1,0 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E = 1,2 \text{ eV}$ (Glyoxal und p-Phenylendiamin) bis $\sigma_{293^\circ\text{K}} = 2,7 \cdot 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E = 3,6 \text{ eV}$ (4.4' Diacetyldiphenylmethan und p-Phenylendiamin).

LAPITZKII et al.⁴⁹⁾ beschreiben die Darstellung anderer polymerer SCHIFFscher Basen, die sie durch Kondensation der Dicarbonylverbindungen Octatrien 2.4.6. dial (1.8) Terephthalaldehyd, p-Phenylendiacrolein u.a. mit den Diaminokomponenten o-, m-, p-Phenylendiamin, Benzidin, o-Dianisidin, 1.5-Diaminonaphthalin und Hydrazin darstellen. Die Autoren geben Leitfähigkeitswerte zwischen $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 5,5 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Octatrien 2.4.6 dial (1.8) und p-Phenylendiamin) und $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 2 \cdot 10^{-21} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Octatrien 2.4.6 dial (1.8) und 1.5-Diaminonaphthalin). Polymere SCHIFFsche Basen aus Di-, Tri- und Tetraaminen des Benzols bzw. des Phenols, Fluorens und des Anthrachinons mit Glyoxal und Terephthalaldehyd beschreiben DANHÄUSER und MANECKE⁵⁰⁾. Die Leitfähigkeiten dieser (zum Teil bei 320°C getemperten) Substanzen liegen zwischen $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 4,2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 2.4.6-Triaminophenol und Glyoxal und $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 1,0 \cdot 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (2.7-Diaminofluoren und Terephthalaldehyd).

Polychelate aus polymeren SCHIFFschen Basen mit jeweils zur Azomethingruppe o-ständigen Hydroxylgruppen sind zwar dargestellt^{32, 33, 35, 36)}, aber noch nicht auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht worden. Messungen an derartigen Polymeren durchzuführen, war eine Teilaufgabe dieser Arbeit.

Leitfähigkeitsmessungen an Koordinationspolymeren dagegen sind schon häufig beschrieben worden. So gibt KANDA⁵¹⁾ eine polymere Verbindung aus 2.5-Dihydroxybenzochinon und Kupfer mit einer Leitfähigkeit von $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ an.

Ein Koordinationspolymeres aus dem Dioxim des 2.6-Dihydroxynaphthalindialdehyds- (1.5) und Nickel-, Kupfer- und Palladiumsalzen mit einer Leitfähigkeit von ca. $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ wird bei DEWAR⁵²⁾ beschrieben.

Ein anderes Koordinationspolymeres aus einem Chinoxalophenazinderivat und Eisenacetat beschreiben BOLTO und WEISS⁵³⁾ und geben hierfür eine Leitfähigkeit von $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ an.

4. SPEZIELLER TEIL :

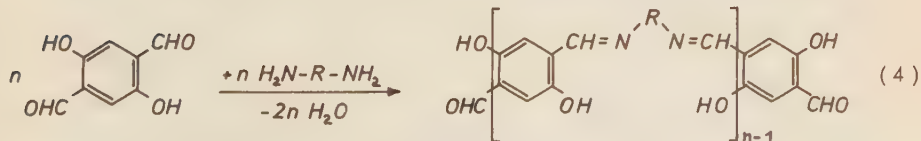
4.1. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN

4.1.1 POLYMERE SCHIFFSCHE BASEN AUS 2.5-DIHYDROXYTEREPHTHALALDEHYD UND DI- BZW. TETRAAMINOVERBINDUNGEN

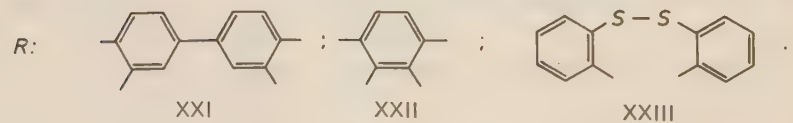
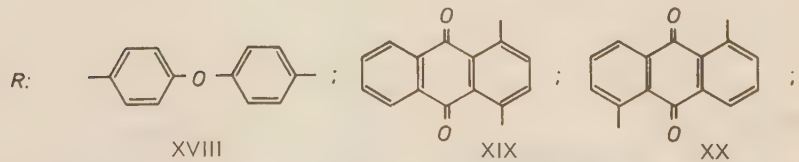
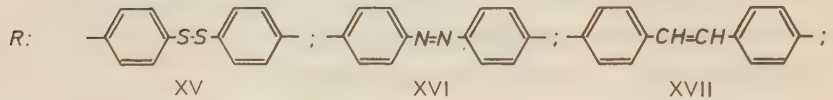
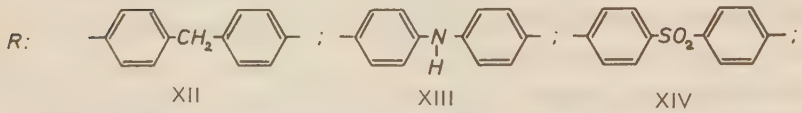
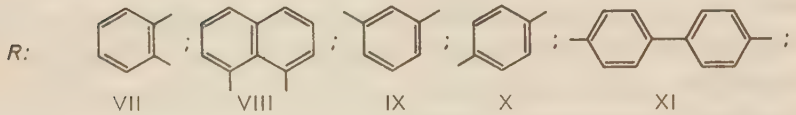
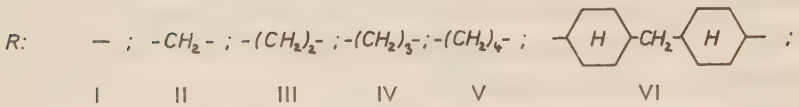
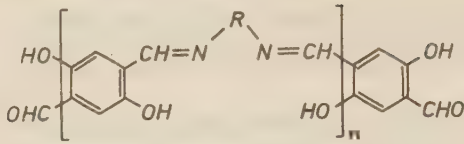
Der 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd wurde hier erstmals mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Di- und Tetraaminoverbindungen unter einheitlichen Reaktionsbedingungen zu den polymeren SCHIFFschen Basen umgesetzt. In der Literatur wird für diese Kondensationsreaktion bevorzugt Dimethylformamid^{35, 50)} und Eisessig^{32, 33)} als Lösungsmittel angegeben. In einigen Fällen wird auch in der Schmelze und im Vakuum gearbeitet⁵⁰⁾.

Für die hier dargestellten polymeren SCHIFFschen Basen wurde Eisessig als Lösungsmittel benutzt. Hierbei kann man ohne Schutzgas arbeiten. Dimethylformamid als Lösungsmittel bei Kondensationsreaktionen wird zumeist nur in einer Stickstoffschutzgasatmosphäre verwendet, außerdem bilden sich bei den hier erforderlichen relativ langen Reaktionszeiten und hohen Temperaturen leicht Zersetzungsprodukte des Dimethylformamids, was sich schon an dem aminartigen Geruch bemerkbar macht, den man bei Probereaktionen feststellen konnte.

Die Reaktionspartner Dialdehyd und Diaminokomponente wurden jeweils in siedendem Eisessig 16 Stunden kondensiert. Zur Gewinnung einheitlicher Aldehydendgruppen wird nach ca. 15 Stunden Reaktionsdauer nochmals eine entsprechende Menge Dialdehyd zugegeben. Man erhält nach der Reaktionsgleichung



folgende Reihe polymerer SCHIFF'scher Basen :



Die erhaltenen polymeren SCHIFFschen Basen I bis XXIII sind gefärbte (siehe Tabelle 15, 16), noch in viel Dimethylacetamid (DMA), aber zum Teil nur wenig in der Wärme in Dimethylformamid (DMF) lösliche Verbindungen. Sie sind un-schmelzbar und zeigen unter dem Mikroskop keine Kristallgestalt. Zur Reinigung von Ausgangsprodukten und niedermolekularen Nebenprodukten wurden die polymeren SCHIFFschen Basen nacheinander erschöpfend mit Wasser und Methanol/Ace-ton (1:1) im SOXLETH-Apparat extrahiert.

Durch Säuren (stärker als 2n) werden die erhaltenen Polymeren hydrolysiert und man erhält die Ausgangsverbindungen zurück. In konzentrierter Lauge hingegen lösen sich die Polymeren, werden aber nicht hydrolysiert. Diese Hydrolyse läßt sich bei den SCHIFFschen Basen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds besonders leicht erkennen, da dieser Dialdehyd in alkalischer Lösung tiefviolett (wie eine KMnO_4 -Lösung) gefärbt ist. Da die Lösungen dieser polymeren SCHIFFschen Basen in Laugen (in denen sie nicht hydrolysieren) nur eine schwach gelbliche Eigen-färbung besitzen, kann man aus dem eventuell allmählichen Auftreten einer violett-ten Färbung auf beginnende Hydrolyse schließen. Bei Hydrolyseversuchen in saurer Lösung dagegen wird nach einer gewissen Reaktionszeit die Lösung schnell in einen großen Überschuß an konzentrierter Lauge gegossen; hat Hydrolyse stattgefunden, so tritt sofort eine Violettffärbung durch den in der Lösung frei vorhandenen 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd ein. Eine Hydrolyse in alkalischer Lösung, wie wir sie bei den später zu beschreibenden polymeren SCHIFFschen Basen aus Diaminohydroxy-verbindungen beobachten, nimmt aber eine gewisse Zeit in Anspruch, d.h. die Violettffärbung bei alkalischer Hydrolyse tritt nur langsam ein. Bei der Hydrolyse in saurer Lösung liegt die Ausgangsverbindung 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd ja schon in freier Form vor und gibt beim Eingießen in einen Laugenüberschuß sofort die Violettffärbung.

Gegen Säuren (schwächer als o, 1n) und verdünnte Laugen sind die erhaltenen Polymeren I bis XXIII beständig. Einige SCHIFFsche Basen enthalten offensichtlich Wasser, wie man aus den Analysenwerten schließen muß, und wie es auch bei anderen Autoren für SCHIFFsche Basen angegeben wird. ^{34, 39)}

Die dargestellten SCHIFFschen Basen wurden bis 350°C unter dem Kofler-Mikroskop untersucht. Keine der Verbindungen I bis XXIII schmilzt, sintert, erweicht oder zeigt Anzeichen von Zersetzung bis zu dieser Temperatur. Die Werte der Elementaranalysen dieser SCHIFFschen Basen stimmen im allgemeinen gut mit den Werten überein, die ohne Berücksichtigung der Endgruppen (d.h. für $n = \infty$) berechnet wurden (siehe Tabelle 15/16).

Über die Größe des Kondensationsgrades "n" können keine genauen Angaben gemacht werden. Infrarotspektroskopisch kann an der Stelle der im allgemeinen sehr starken Carbonylbande nur eine Schulter für die Aldehydendgruppen bei ca. 1670 cm^{-1} festgestellt werden (Beispiel Verbindung VII).

Diese Tatsache spricht für einen hohen Kondensationsgrad. Auch aus dem Wert der Sauerstoffanalyse kann man keine Rückschlüsse auf den Kondensationsgrad ziehen. Das Intervall der Sauerstoffbestimmung für einen Kondensationsgrad von $n = 2$ bis $n = \infty$ geht (beim Beispiel VIIa₁, s.u.) von 23,5 % Sauerstoff ($n = 2$) bis 19,5 % Sauerstoff ($n = \infty$). Tatsächlich wird bei der Verbindung VIIa₁ (die ja aus der polymeren SCHIFFschen Base VII durch nachträglichen Metalleinbau dargestellt wurde) aus mehreren Sauerstoffanalysen ein Mittelwert von ca. 21 % Sauerstoff gefunden, der genau in diesem Intervall liegt. Berücksichtigt man noch die Fehlergrenze der Sauerstoffbestimmung, so ist hier bei diesen Polymeren kein Rückschluß auf den Kondensationsgrad "n" möglich. Dampfdruck-osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen dieser Polymeren in Dimethylformamid als Lösungsmittel lassen sich wegen der relativ geringen Löslichkeit der Polymeren in Dimethylformamid nicht durchführen. (D.h. Lösungen mit der für diese Methode erforderlichen Einwaage waren nicht herzustellen.)

Am Beispiel der polymeren SCHIFFschen Base VII wurde der infrarotspektroskopische Vergleich mit entsprechenden monomeren Modellverbindungen vorgenommen.

Als Modellverbindungen dienten das Dianil des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds und die SCHIFFsche Base Salicylaldehyd-o-phenylendiimin ²⁹⁾. In der Tabelle 1 sind die charakteristischen Gruppenfrequenzen der Modellverbindungen und des Polymeren VII aufgeführt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung in den charakteristischen Banden.

Diese Tatsache bestätigt auch die oben angegebenen Strukturen der polymeren SCHIFFschen Basen.

TABELLE 1

Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum
(Polymere SCHIFF'sche Base)

Schwingungsart	Salicylaldehyd- o-phenylendiimin cm^{-1}	2.5-Dihydroxy- terephthalaldehyddianil *) cm^{-1}	Polymeres VII cm^{-1}
$\nu(\text{OH})$ chelat.	2500 - 3000	2500 - 3000	2500 - 3100
$\nu(\text{OH})$ Assoz.	3400 - 3500	3300 - 3450	3300 - 3450
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1620	1605	1610
$\nu(\text{C}=\text{O})$	-	-	1665 (Schulter)
$\nu(\text{C}-\text{O})$ phenol.	1200	1205	1200
$\delta(\text{OH})$ phenol.	1280	1230	1270

*) Siehe Diplomarbeit 1967

TABELLE 2

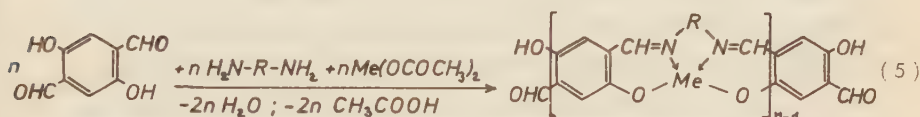
Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum
(Polychelat)

Schwingungsart	Salicylaldehyd- o-phenylendiimin-nickel(II) cm^{-1}	Polychelat VIIa cm^{-1}
$\nu(\text{OH})$ chelat.	2600 - 3000	2500 - 3000
$\nu(\text{OH})$ Assoz.	3400 - 3460	3400 - 3450
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1620	1605
$\nu(\text{C}=\text{O})$	-	1665 (Schulter)
$\nu(\text{C}-\text{O})$ phenol.	1200	1200
$\delta(\text{OH})$ phenol.	1280	1290
$\nu(\text{OH})$ phen. chelat. 54)	1345	1350

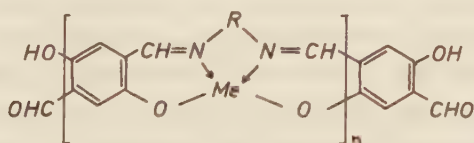
4.1.2. POLYCHELATE AUS 2.5-DIHYDROXYTEREPHTHALALDEHYD UND DIAMINEN

Einige der oben dargestellten polymeren SCHIFF'schen Basen enthalten vierzählige Chelatzentren, die bei der Umsetzung mit Lösungen einiger Übergangsmetallsalze polymere Metallchelate bilden.

Nimmt man also die Kondensation des 2.5 -Dihydroxyterephthalaldehyds mit geeigneten Diaminen zu den oben beschriebenen SCHIFF'schen Basen in Gegenwart eines Metallsalzes vor (oder setzt man die entsprechende polymere SCHIFF'sche Base mit einem Metallsalz in einem geeigneten Lösungsmittel um, wie es weiter unten bei 4.1.3 beschrieben ist), so erhält man nach folgender Reaktionsgleichung



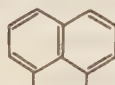
die entsprechenden Polychelate, die folgenden Aufbau besitzen:



R: $-\text{CH}_2-$; $-(\text{CH}_2)_2-$; $-(\text{CH}_2)_3-$; $-(\text{CH}_2)_4-$;

Me: Ni^{2+} ; Ni^{2+} ; Co^{3+} ; Ni^{2+} ; Ni^{2+} ;
IIa IIIa IIIb IVa Va

R:



Me: Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} ; UO_2^{2+} ;
VIIa VIIb VIIc VIId

Ni^{2+}
VIIIa

Als Metallsalze werden in allen Fällen Nickelacetat, in einigen Fällen auch Kobalt-, Kupfer- und Uranylacetat eingesetzt. Um die elektrische Leitfähigkeit der Polychelate miteinander vergleichen zu können, wurde von allen SCHIFFschen Basen mit Chelatzentrum das entsprechende Nickelpolychelat dargestellt. Um den Einfluß des Metallzentralatoms auf die Leitfähigkeit zu untersuchen, wurde in einem Fall (VII a bis VII d) bei unveränderter Diaminokomponente (o-Phenylendiamin) das eingesetzte Metall variiert. Das Kobaltchelate III b wurde für Katalyseuntersuchungen (siehe weiter unten) dargestellt.

Alle Polychelate II a bis V a, VII a bis VII d und VIII a wurden durch Kondensation der SCHIFFschen Basen in Gegenwart des entsprechenden Metallacetats in Eisessig als Lösungsmittel durchgeführt. Das hat den Vorteil, daß die bei der Reaktion aus den Metallacetaten (siehe Reaktionsgleichung (5)) freiwerdende Essigsäure nicht den Charakter des Lösungsmittels verändert. Zur Abpufferung der aus den zum Teil als Hydrochloride vorliegenden Diaminokomponenten freiwerdenden Salzsäure wird bei der Kondensation die entsprechende Menge Natriumacetat hinzugesetzt.

Die erhaltenen Polychelate sind dunkelgefärbte Pulver, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Unter dem Mikroskop lassen sie keine Kristallgestalt erkennen. In konzentrierter Schwefelsäure sind sie mit intensiver Farbe löslich (siehe Tabelle 17). Beim Ausfällen aus der Schwefelsäurelösung mit viel Eiswasser ergeben sich auf Grund der Analysenwerte Zersetzungsprodukte, nicht aber die eingesetzten Polychelate. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Beobachtungen von LEBSADZE³⁶⁾, die er an einem ähnlich gebauten Kupferpolychelat des 2.4-Dihydroxyisophthalaldehyds (1.3) macht.

Die Polychelate sind gegen Laugen beständig, mit verdünnten Säuren (schwächer als 0,1 n) erfolgt Herauslösung des Metallzentralatoms ohne Zerstörung der SCHIFFschen Base, mit konzentrierten Säuren tritt vollständige Hydrolyse ein.

Die polymeren SCHIFFschen Basen I, VI, IX bis XVIII bilden mit den Salzen der Übergangsmetalle in Lösung keine Polychelate, was man bei der sterischen Konfiguration der Diaminokomponente auch erwarten muß. Durch die erzwungene cis-Konfiguration der Iminostickstoffatome in dieser Art von Polychelaten erhält man nur von den SCHIFFschen Basen Polychelate, bei denen die beiden Aminogruppen

der Diaminokomponente so benachbart sind, daß sie im Chelat dann als Iminostickstoffatome einen relativ spannungsfreien Vier- (IIa), Fünf- (IIIa), Sechs- (IVa) oder Siebenring (Va) mit dem Metallzentralatom bilden können. Diese Voraussetzung ist bei den angeführten SCHIFF'schen Basen bzw. ihren Diaminokomponenten nicht erfüllt.

Die dargestellten polymeren Metallchelate wurden alle zur Reinigung von Ausgangssubstanzen und Nebenprodukten erschöpfend mit Wasser und Methanol/Aceton (1:1) im SOXLETH-Apparat extrahiert.

Die Werte der Elementar- und Metallanalysen dieser Polychelate (siehe Tabelle 17) stimmen im allgemeinen gut mit den ohne Berücksichtigung der Endgruppen (d.h. $n = \infty$) berechneten Werten überein und bestätigen so die oben angegebene Struktur.

Eine weitere Bestätigung dieser Strukturen findet man beim Vergleich der IR-Spektren des als Beispiel herausgegriffenen Polychelates VIIa und der entsprechenden monomeren Modellverbindung, dem Nickelchelate des Salicylaldehyd-o-phenylendiimins.²⁹⁾

Die charakteristischen Frequenzen der beiden Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Das Auftreten einer Schulter im Absorptionsbereich der im allgemeinen sehr starken Carbonylbande zeigt auch hier bei den Polychelaten, daß der Kondensationsgrad "n" groß ist.

Molekulargewichtsbestimmungen dieser Polymeren sind auf Grund der Unlöslichkeit dieser Polymeren in allen organischen Lösungsmitteln nicht möglich. Die Bestimmung der Molekülgröße durch Viskositätsmessungen wurde nicht durchgeführt, da diese Polychelate nicht wieder unzersetzt aus der Schwefelsäurelösung (dem einzigen "Lösungsmittel") zurückzuerhalten sind.

Die dargestellten Polychelate IIa bis Va, VIIa bis d und VIIIa zeigen bis 350°C unter dem KOFLER-Mikroskop keinen Schmelzpunkt und keine Anzeichen von Zersetzung oder Veränderung. Wie man den Analysenwerten entnehmen kann, enthalten einige dieser Polychelate offensichtlich am Metallzentralatom koordinativ gebundenes Wasser; diese Beobachtung machen auch andere Autoren bei ähnlich gebauten Polychelaten.^{33, 35)}

Die generell für diese Polychelate angewendete Trocknungsmethode (80°C und ca. 15 Torr) schließt an sich Feuchtigkeit in den Polychelaten oder an deren Oberfläche aus.

(Die SCHIFFSchen Basen XIX bis XXIII ergeben bei ihrer Darstellung in Gegenwart von Nickel- bzw. Kupfersalzen metallhaltige, aber nicht einheitliche Produkte, denen auf Grund der Elementar- und Metallanalysenwerte keine eindeutige Struktur zugewiesen werden kann. Sie wurden nicht näher untersucht, da sie wegen der ungeklärten Zusammensetzung für Leitfähigkeitsmessungen ohnehin ausscheiden.)

Das Polychelat IIIb entspricht in seinem prinzipiellen Aufbau am Chelatzentrum dem monomeren Chelat Bis-(salicylaldehyd)äthylendiimin-kobalt (II), bei dem CALVIN und BAILES⁵⁵⁾ fanden, daß zwei dieser Chelatmoleküle ein Molekül Sauerstoff reversibel aufzunehmen in der Lage sind. Es galt nun zu prüfen, ob das hier dargestellte entsprechende polymere Kobaltchelate ebenfalls molekularen Sauerstoff aufzunehmen in der Lage ist. Da sich die Sauerstoffaufnahme nur mit großem messtechnischen Aufwand exakt nachweisen läßt, wurde ein indirektes Verfahren zur qualitativen Bestimmung der Sauerstoffaufnahme bei diesem Polychelat benutzt. Dabei wurde die von VAN DORT und GEURSEN⁵⁶⁾ beschriebene katalytische Oxidation von Phenolen mit eben diesem monomeren Bis(salicylaldehyd)äthylendiimin-kobalt (II) ("Salcomin") als Sauerstoffüberträger analog auf das hier dargestellte polymere Kobaltchelate übertragen. Dabei wird das zu oxidierende Phenol (in einem Beispiel wurde 2.5-Dimethylphenol umgesetzt, das Oxidationsprodukt 2.5-Dimethylbenzochinon (1.4) hat den Vorteil der Wasserdampflichkeit und kann direkt aus der Reaktionslösung mit Wasserdampf abdestilliert werden) in einem entsprechenden Lösungsmittel (Chloroform, Methanol und Dioxan wurden erprobt) mit dem Polychelat IIIb in einer Sauerstoffatmosphäre (bei leichtem Überdruck) 24 Stunden geschüttelt. Mit der Reaktionslösung wurde direkt eine Wasserdampfdestillation durchgeführt, es wurde aber kein Chinon erhalten. Somit ist die dargestellte Form des Polychelates IIIb für die Sauerstoffaufnahme nicht aktiv. Die Sauerstoffaufnahme des "Salcomins" ist an eine bestimmte Kristallform⁵⁵⁾ desselben gebunden, die vermutlich bei dem hier vorliegenden Polychelat nicht gegeben ist.

Die Polychelatbildung wurde auch noch in Gegenwart anderer Metallsalze am Beispiel der polymeren SCHIFFschen Base VII untersucht. Die Darstellung dieser SCHIFFschen Base in Gegenwart von Salzen des Nickels, Kobalts, Kupfers und Urans ergibt die entsprechenden Polychelate VIIa bis VIId (siehe Tabelle 17).

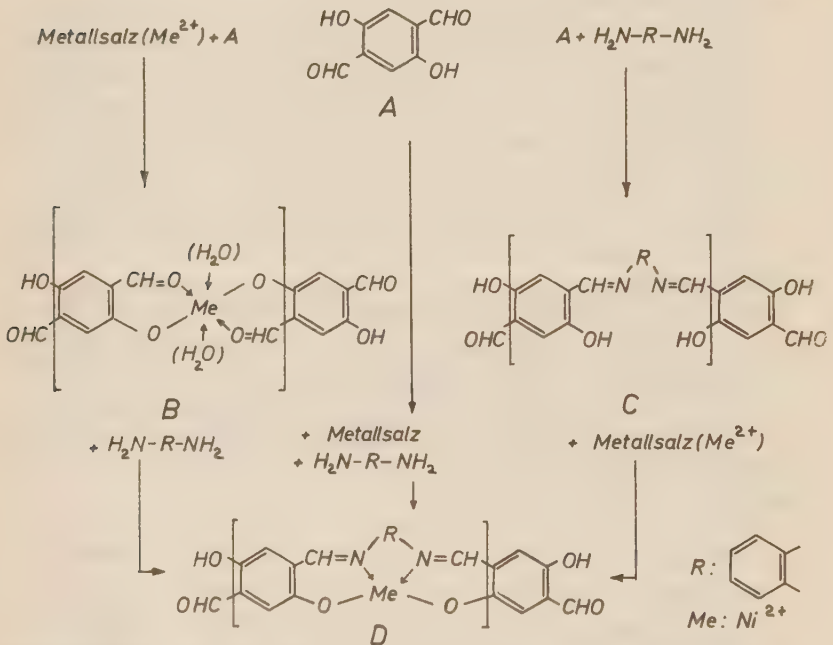
Außer diesen Polychelaten wurde noch ein Polychelat mit zweiwertigen Eisensalzen erhalten, das aber nicht in einheitlicher und analysenreiner Form vorliegt und daher nicht näher untersucht wurde. Die verschiedenen, je nach den Reaktionsbedingungen leicht ineinanderübergehenden Wertigkeitsstufen des Eisens bedingen offenbar einen unterschiedlichen Aufbau dieses Chelates.

Die polymere SCHIFFsche Base VII bildet dagegen bei ihrer Darstellung in Gegenwart von Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} und Pb^{2+} keine Polychelate. Auch der nachträgliche Einbauversuch mit diesen Metallen in die fertige polymere SCHIFFsche Base verläuft negativ. Dieses Ergebnis ist an sich überraschend, da zum Beispiel Zn^{2+} , Cd^{2+} und Mn^{2+} -Salze nach PFEIFFER²⁹⁾ mit Salicylaldehyd-o-phenylendiamin monomere Metallchelate zu bilden in der Lage sind. Eine Erklärung für das Ausbleiben der Polychelatbildung mit den oben genannten Metallen kann nicht gegeben werden.

Die SCHIFFschen Basen IX und XI ergeben bei ihrer Darstellung aus den Komponenten in Gegenwart von Metallsalzen (wie zum Beispiel Nickelacetat) metallhaltige Produkte, denen man aber auf Grund der Analysenwerte keine eindeutige Struktur zuordnen kann. Entsprechend ähnliche monomere, d.h. in diesem Fall dimere Verbindungen, mit zwei Chelatzentren sind von PFEIFFER und PFITZNER⁵⁷⁾ beschrieben worden.

4.1.3. ÜBERSICHT ÜBER REAKTIONSWEGE ZUR DARSTELLUNG DER POLYCHELATE

Die Darstellung der zuvor beschriebenen Polychelate IIa bis Va, VIIa und VIIIa ist auf mehreren Wegen möglich. Als Beispiel für die verschiedenen Reaktionswege wurde die Umsetzung des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit o-Phenylendiamin und Nickel (II)-acetat ausgewählt. In folgendem Schema sind diese Wege skizziert, sie werden entsprechend auch für die Bildung der anderen dargestellten Polychelate Geltung besitzen.



Die Polychelate IIa bis Va, VIIa bis VIId und VIIIa wurden auf dem direkten Reaktionsweg $\text{A} \rightarrow \text{D}$ dargestellt. Das Polychelat VIIa wurde außerdem auf insgesamt drei verschiedenen Reaktionswegen nach obigem Schema dargestellt:

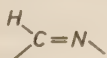
$\text{A} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$ (VIIa₁) Gesamtausbeute 66%; $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{D}$ (VIIa₂, VIIa₃)

Gesamtausbeute 14% und $A \longrightarrow D$ (VIIa nach Methode IIa) Gesamtausbeute 51%. Der Reaktionsweg $A \longrightarrow D$ läßt prinzipiell mehrere Möglichkeiten zu. Einmal werden alle drei Reaktionspartner zur gleichen Zeit zusammengegeben. Entscheidend für den Ablauf der Reaktion ist dann das Lösungsmittel. Nimmt man Dimethylformamid, so muß man damit rechnen, daß sich neben dem angestrebten Polychelat auch das stickstofffreie Koordinationspolymere B (siehe Reaktionsschema) bildet. Man erhält so kein einheitliches Polychelat (siehe Diplomarbeit 1967). Nimmt man dagegen Eisessig als Lösungsmittel, so wird von vornherein die Bildung des Koordinationspolymeren B verhindert (B wird in Eisessig wieder in die Ausgangskomponenten zerlegt) und man erhält nur das einheitliche Polychelat.

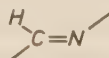
Zum anderen werden zwei Reaktionspartner vorgegeben und der dritte wird allmählich zugetropft. Beide Möglichkeiten wurden am Beispiel VIIa untersucht. So wurde einmal das Metallsalz und das Diamin vorgelegt und der Dialdehyd allmählich zuge- tropft (Methode VIIa *); das andere Mal wurde das Metallsalz und der Dialdehyd vorgelegt und dann die Diaminokomponente allmählich zugetropft (Methode IIa). Beide Reaktionswege ergeben dasselbe Polychelat, doch mit unterschiedlicher Ausbeute. Die höhere Ausbeute wird erzielt, wenn man das Metallsalz und den Dialdehyd vorlegt und die Diaminokomponente allmählich zugibt. Dieser Weg wurde auch, wie schon oben gesagt, zur Darstellung der Polychelate IIa bis Va, VIIa und VIIIa benutzt.

Der Reaktionsweg $A \longrightarrow C \longrightarrow D$ setzt in seinem Teilschritt $C \longrightarrow D$ die Löslichkeit des Zwischenproduktes C in einem organischen Lösungsmittel voraus. Hier wurde Dimethylacetamid gewählt. Das Zwischenprodukt C ist in der Wärme hierin löslich. Nimmt man dagegen den nachträglichen Einbau des Metallzentralatoms nur in einer Suspension vor, so erreicht man auch nach langen Reaktionszeiten nicht die maximale Besetzung aller vorhandenen Koordinationsstellen, wofür ja dann u.a. der Wert der Metallanalyse ein Kriterium ist. Dieser Schritt ist daher wieder am Beispiel des Polychelates VIIa näher untersucht worden. Einmal wurde die SCHIFF'sche Base VII (Zwischenprodukt C) in wässrigem Methanol (50-proz.) sechs Tage lang mit überschüssigem Nickelacetat bei Zimmertemperatur gerührt.

Es wird ein Nickelpolychelate(VIIa₄) mit einem Nickelgehalt von 5,4% erhalten. Nimmt man zum anderen diese Reaktion in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Dimethylformamid vor, in dem sich die polymere SCHIFF'sche Base zu einem Teil löst, so erhält man schon nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen ein Nickelpolychelate(VIIa₅) mit einem Nickelgehalt von 17,0%. Diese Teilbesetzung der Chelatzentren mit einem Metallatom kann zum Teil mit der syn-anti Form der Azomethingruppe zusammenhängen.

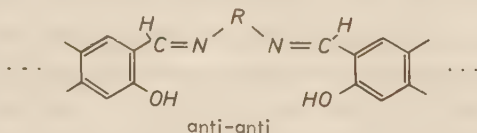


syn-Form



anti-Form

Nimmt man in einer polymeren SCHIFF'schen Base wie zum Beispiel VII eine statistische Verteilung der syn- und anti-Form der Azomethingruppe an, so besitzt nach der Wahrscheinlichkeit nur jedes vierte Azomethinpaar die für eine Chelatbildung erforderliche anti-anti Konstellation:



Die anderen drei Azomethinpaare liegen nach der statistischen Wahrscheinlichkeit in der Paarung syn-syn, anti-syn und syn-anti vor und schließen somit eine Chelatbildung ohne vorherige Isomerisierung in die für die Chelatbildung günstige anti-anti Form aus.⁵⁸⁾ So könnte es sich erklären, daß bei der Umsetzung der SCHIFF'schen Base VII mit Nickelacetat nur ein Metallgehalt von 5,4% resultiert. Dieser Wert entspricht einer Besetzung der Koordinationsstellen bzw. Chelatzentren von ca. 23%. Dasselbe Reaktion in dem hochsiedenden Lösungsmittel Dimethylformamid ergibt dagegen eine Besetzung der Chelatzentren von ca. 96%. Hier ist offenbar eine Isomerisierung der für die Chelatbildung ungünstigen syn-anti, anti-syn und syn-syn Paarungen in die chelatbildungsfähige anti-anti Paarung der Azomethingruppen eingetreten.

In Dimethylacetamid als Lösungsmittel (hierin ist die SCHIFFsche Base VII besser löslich als in Dimethylformamid) wird bei dieser Reaktion eine Besetzung der Chelatzentren von 100% gefunden (s. VIIa₁). Bei diesen Reaktionen ist natürlich ein Lösungseffekt des jeweiligen Lösungsmittels nicht auszuschließen.

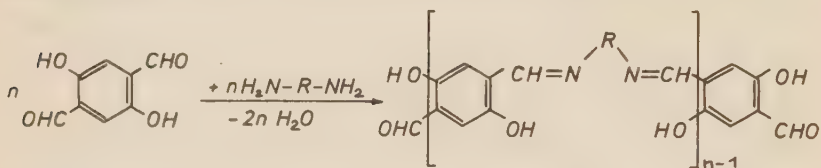
Der Reaktionsweg $B \longrightarrow D$ wurde in Eisessig und in Dimethylacetamid als Lösungsmittel durchgeführt. Mit Eisessig wird die Komponente B gelöst und in die monomeren Bestandteile (Dialdehyd und Metallsalz) zerlegt, die dann wie im Reaktionsschritt $A \longrightarrow D$ in demselben stöchiometrischen Verhältnis mit dem Diamin zur Verbindung D reagieren. Es handelt sich also bei dieser Reaktion in Eisessig als Lösungsmittel um keinen echten Reaktionsschritt im Sinne des obigen Schemas. Die Umsetzung $B \longrightarrow D$ wurde daher auch in Dimethylacetamid in einer Suspension durchgeführt (B löst sich zu einem geringen Teil in Dimethylacetamid), und man erhält nach einer Reaktionszeit von 36 Stunden die Verbindung D. Das ist ein Reaktionsweg im Sinne des obigen Schemas.

Der Weg mit der höchsten Gesamtausbeute (66 %) ist der nachträgliche Einbau des Metallatoms in die SCHIFFsche Base ($A \longrightarrow C \longrightarrow D$) in einem Lösungsmittel, in dem sich das Zwischenprodukt C löst (hier Dimethylacetamid).

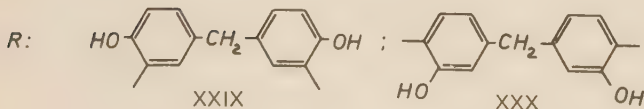
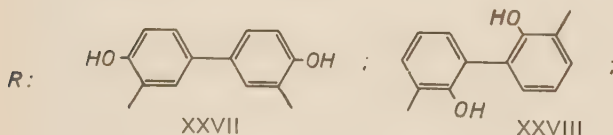
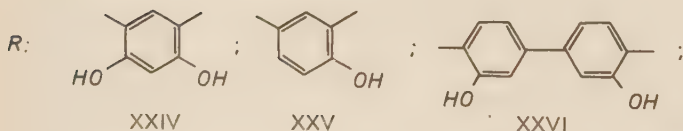
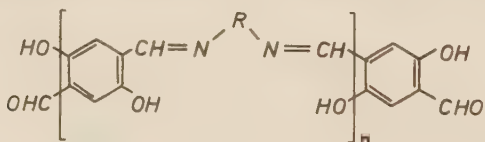
Diese Reaktionswege dürften, wie schon oben angedeutet, auch für die anderen dargestellten Polychelate Gültigkeit besitzen.

4.1.4. POLYMERE SCHIFFSCHE BASEN AUS 2.5-DIHYDROXYTEREPHTHALALDEHYD UND DIAMINOHYDROXYVERBINDUNGEN

Einen anderen Typ von polymeren SCHIFFschen Basen erhält man, wenn man den 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd mit Diaminomono- und Diaminodihydroxyverbindungen umsetzt, bei denen die Hydroxylgruppen sich in o-Stellung zu den Amino-
gruppen befinden:



Es wurden folgende polymere SCHIFFsche Basen dargestellt:



Die erhaltenen Polymeren XXIV bis XXX sind dunkelgefärbte Pulver, die in viel Dimethylacetamid löslich sind. Einige dieser Polymeren sind in der Wärme zu einem Teil in Dimethylformamid löslich. In anderen organischen Lösungsmitteln sind alle diese Polymeren unlöslich. Unter dem Mikroskop zeigen sie keine Kristallgestalt. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit zum Teil intensiver Farbe (siehe Tabelle 18). Die Polymeren wurden alle zur Reinigung bzw. zur Entfernung nicht umgesetzter Ausgangs- und löslicher Nebenprodukte erschöpfend mit Wasser und Methanol/Aceton (1 : 1) extrahiert, bzw. in einigen Fällen aus Dimethylacetamid mit Wasser umgefüllt. Bis 350°C zeigen sie unter dem KOFLER-Mikroskop keinerlei Veränderung, zersetzen sich aber oberhalb dieser Temperatur. Mit verdünnten Säuren und Laugen tritt Hydrolyse ein und man erhält die Ausgangsverbindungen zurück.

Die monomeren Diamonokomponenten der Polymeren XXIX und XXX wurden hier erstmals durch Ätherspaltung der entsprechenden Dimethoxyverbindungen dargestellt (siehe exp. Teil).

Die Werte der Elementaranalysen der Polymeren stimmen gut mit den Werten überein, die ohne Berücksichtigung der Endgruppen berechnet wurden ($n = \infty$; siehe Tabelle 18).

In der Tabelle 3 und 4 sind die charakteristischen Gruppenfrequenzen der IR-Spektren zweier polymerer SCHIFFscher Basen (XXVII und XXIX) mit den entsprechenden Frequenzen der monomeren Modellverbindungen (XXXVI und XXXVIII), deren Darstellung weiter unten beschrieben wird, angegeben. Als weiteres Vergleichsspektrum kann das der Verbindung XXXIII (siehe Tabelle 6) herangezogen werden. Man erkennt eine relativ gute Übereinstimmung in den charakteristischen Frequenzen der monomeren Modellverbindungen und der entsprechenden polymeren SCHIFFschen Basen.

TABELLE 3

Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum

(Polymere SCHIFF'sche Base)

Schwingungsart	XXXVI monomer. Modell cm ⁻¹	XXVII polymer. Verb. cm ⁻¹
$\nu(\text{OH})$ chelat.	2500 - 3200	2000 - 3200
$\nu(\text{OH})$ Assoz'.	3450	3300 - 3450
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1650	1620
$\nu(\text{C}=\text{O})$	-	1705 (Schulter)
$\nu(\text{C}-\text{O})$ phenol.	1245	1200 (breit)
$\delta(\text{OH})$ phenol.	1300	1290 (breit)

TABELLE 4

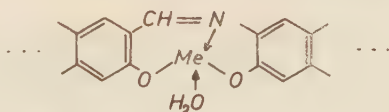
Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum

(Polymere SCHIFF'sche Base)

Schwingungsart	XXXVIII monomer. Modell cm ⁻¹	XXIX polymer. Verb. cm ⁻¹
$\nu(\text{OH})$ chelat.	2550 - 3100	2400 - 3250 (breit)
$\nu(\text{OH})$ Assoz. .	3425	3420
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1625	1620
$\nu(\text{C}=\text{O})$	-	1690 (Schulter)
$\nu(\text{C}-\text{O})$ phenol.	1240	1220
$\delta(\text{OH})$ phenol.	1280	1280

4.1.5. POLYCHELATE AUS 2,5-DIHYDROXYTEREPHTHALALDEHYD UND DIAMINOHYDROXYVERBINDUNGEN

Die polymeren SCHIFF'schen Basen XXIV bis XXX besitzen alle dreizählige Chelat-zentren. Bei der Darstellung dieser Verbindungen in Gegenwart von Metallsalzen erhält man die entsprechenden Polychelate. Monomere Chelate mit ähnlichem Aufbau sind von PFEIFFER ⁵⁹⁾ und von KA · BRT und HOLZBECHER ⁶⁰⁾ beschrieben worden. Als Metallsalz wurde hier nur Nickelacetat eingesetzt, um eine für Leitfähigkeitsmessungen vergleichbare Reihe von Polychelaten zu erhalten. Man erhält so die polymeren Nickelchelate XXIVa bis XXXa. Diese Polychelate besitzen am Chelat-zentrum folgenden Aufbau:



Die Absättigung der vierten Koordinationsstelle des Metallzentralatoms erfolgt bei dem hier eingesetzten Metall Nickel unter den hier durchgeführten Versuchsbedingungen mit einer Wassermolekül. ^{60, 61)}

Die dargestellten Polychelate XXIVa bis XXXa sind dunkelgefärbte Pulver, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Unter dem Mikroskop erkennt man bei ihnen keine Kristallgestalt. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit zum Teil intensiver Farbe (siehe Tabelle 19), können aber nicht unzersetzt daraus zurückgewonnen werden. Um die Polymeren von löslichen Anteilen zu befreien, wurden sie nacheinander erschöpfend mit Wasser und Methanol/Aceton (1 : 1) extrahiert. Bis 350°C zeigen sie unter dem KOFLER-Mikroskop keinerlei Veränderung, bei höheren Temperaturen beobachtet man Zersetzungserscheinungen. Mit verdünnten Säuren werden die polymeren Metallchelate in der Kälte langsam, in der Hitze schnell hydrolysiert und man erhält die Ausgangsverbindungen zurück. Gegen verdünnte Laugen sind die Polychelate bei Zimmertemperatur beständig, werden aber bei längerem Erhitzen im alkalischen Medium auch hydrolysiert.

Die erhaltenen Werte der Elementar- und Metallanalysen dieser Polychelate stimmen

befriedigend mit den ohne Berücksichtigung der Endgruppen berechneten Werten überein (siehe Tabelle 19).

Ein Vergleich des IR Spektrums eines Polychelates, zum Beispiel XXVIIa, mit dem IR-Spektrum des entsprechenden monomeren Chelates XXXVIa (siehe Tabelle 5) und mit dem Spektrum der Modellverbindung XXXIIIa (siehe Tabelle 6) bestätigt weiterhin die oben angegebenen Strukturen für diese Polychelate.

Weitere physikalische Messungen sind wegen der Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln nicht möglich.

TABELLE 5

Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum
(Polychelat aus Diaminohydroxyverbindung)

Schwingungsarten	XXXVIa monomer. Modell cm ⁻¹	XXVIIa polym. Verb. cm ⁻¹
$\nu(\text{OH})$ chelat.	2400 - 3380	2400 - 3300
$\nu(\text{OH})$ Assoz.	3460	3460
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1620	1620
$\nu(\text{C}=\text{O})$	-	- *)
$\nu(\text{C}-\text{O})$ phenol.	1215 (schwach)	1200 (schwach)
$\delta(\text{OH})$ phenol.	1280	1270
$\delta(\text{OH})$ phen. chelat.	1375	1380

*) keine Endgruppen feststellbar

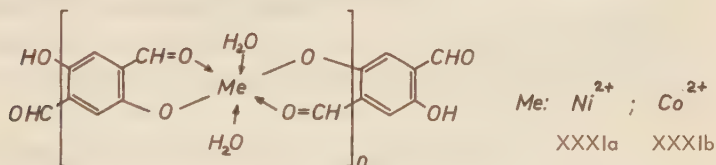
TABELLE 6

Charakteristische Frequenzen im IR-Spektrum
(Monomere Modellverbindungen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds)

Schwingungsarten	XXXIII cm ⁻¹	XXXIIIa cm ⁻¹
$\nu(\text{OH})$ Assoz.	3480	3420
$\nu(\text{OH})$ chelat.	3200 - 3300	2500 - 3300
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1620	1615
$\nu(\text{C}-\text{O})$ phenol.	1240	1200 (schwach)
$\delta(\text{OH})$ phenol.	1280	1280
$\delta(\text{OH})$ chelat.	-	1360

4.1.6. SYNTHESE DER KOORDINATIONSPOLYMEREN DES 2.5-DIHYDROXY-TEREPHTHALALDEHYDS

Der Verbindungstyp B des obigen Reaktionsschemas (siehe 4.1.3.) vom 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd wurde hier erstmals durch Umsetzung dieses Dialdehyds mit Metallsalzen wie Nickel- und Kobalt (II) - acetat in wässrigem Dioxan dargestellt. Die beiden erhaltenen Koordinationspolymeren besitzen folgenden Aufbau:



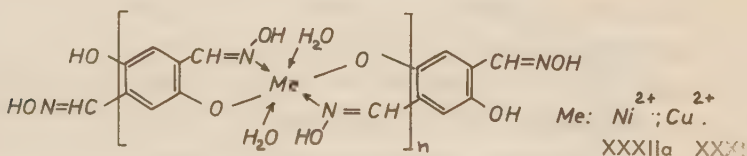
Hier liegt ein stickstofffreies Polymeres im Gegensatz zu den oben beschriebenen stickstoffhaltigen Polychelaten vor. Die Verknüpfung der monomeren Untereinheiten zum Polymeren erfolgt hier durch ein Metallatom. Eine entsprechende Struktur für ein Kobaltkoordinationspolymeres vom isomeren 4.6-Dihydroxyisophthalaldehyd wird in der Literatur angegeben. ⁴²⁾

Bei den Polymeren XXXIa und b handelt es sich um schwarze Pulver, die sich nur gering in viel Dimethylacetamid lösen, in anderen organischen Lösungsmitteln aber unlöslich sind. Unter dem Mikroskop erkennt man keine Anzeichen von Kristallgestalt. Mit heißem Eisessig werden diese Polymeren in die monomeren Komponenten zerlegt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Laugen werden diese Koordinationspolymeren hydrolysiert und man erhält die Ausgangsverbindungen zurück. Die Umsetzung dieser Polymeren mit Diaminen ergibt, wie am Beispiel VIIa₂ und VIIa₃ (siehe Reaktionsschema: B $\rightarrow$ D) gezeigt werden kann, das entsprechende Polychelat, das man auch auf direktem Wege aus den drei Komponenten (Schema: A $\rightarrow$ D) oder durch nachträglichen Einbau des Metallatoms in die polymere SCHIFF'sche Base erhalten kann (Schema: C $\rightarrow$ D).

Die Werte der Elementar- und Metallanalysen stimmen gut mit den berechneten Werten überein (siehe exp. Teil).

Die Koordinationspolymeren zeigen bis 350°C unter dem KOFLER-Mikroskop keinerlei Veränderung, zersetzen sich aber oberhalb dieser Temperatur. Das IR-Spektrum des Nickelpolymeren (XXXIa) zeigt eine breite Absorption bei 2500 bis 3000 cm^{-1} (chelatisierte OH-Gruppen), 3460 cm^{-1} (Assoziate), 1655 cm^{-1} (Carbonylgruppe, die koordinativ am Metallatom gebunden ist), 1700 cm^{-1} (Schulter; Carbonylgruppe der Aldehydendgruppen), 1230 cm^{-1} (phenolische OH-Gruppen), 1330 und 1390 cm^{-1} (chelatisierte, phenolische OH-Gruppen). Mit dem IR-Spektrum des als Vergleichssubstanz herangezogenen Salicylaldehydnickels²⁹⁾ zeigt es Übereinstimmung in den charakteristischen Frequenzen.

Einen anderen Typ von Koordinationspolymeren erhält man bei der Umsetzung des Dioxims des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit Metallsalzen. Entsprechende monomere Koordinationsverbindungen des Salicylaldehyddioxims mit Kupfer werden von COX et al.⁶²⁾ beschrieben. Die hier dargestellten Koordinationspolymeren des Nickels und Kupfers besitzen auf Grund der eingesetzten Monomeren und der Werte der Elementar- und Metallanalysen (siehe exp. Teil) folgenden Aufbau:



Diese beiden hier erstmals dargestellten Polymeren sind dunkelbraun gefärbte Pulver, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und mikroskopisch keine Kristallgestalt erkennen lassen. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit gelber Farbe, lassen sich aber nicht unzersetzt daraus zurückgewinnen. Bis 350°C zeigen sie unter dem KOFLER-Mikroskop keinen Schmelzpunkt und keine Zersetzungserscheinungen. Mit verdünnten Säuren und Laugen werden sie hydrolysiert.

Das IR-Spektrum des Kupferpolymeren zeigt eine breite Absorption bei 2500 bis 3200 cm^{-1} (chelatisierte OH -Gruppen), bei 3400 cm^{-1} (Assoziat), bei 1660 cm^{-1} eine Schulter für die Oxim-Endgruppen (-C=N-OH), bei 1640 cm^{-1} (Oximgruppe, die mit einem Metallatom verknüpft ist), bei 1245 cm^{-1} (phenolische OH -Gruppen) und bei 1310 cm^{-1} (phenolische OH-Gruppen, die an der Chelatbildung beteiligt sind).

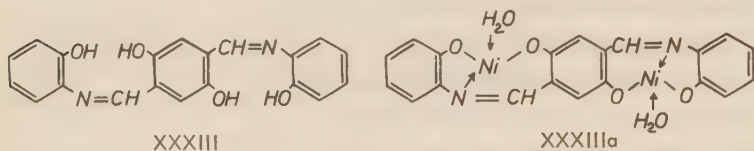
Über den Kondensationsgrad "n" können auch hier wegen der Unlöslichkeit der Polymeren keine Aussagen gemacht werden. Infrarotspektroskopisch läßt sich nur eine Schulter für die jeweiligen Endgruppen (-CHO und -CHNOH) feststellen, diese Tatsache spricht für einen hohen Kondensationsgrad.

Einen ähnlichen Typ von Koordinationspolymeren sollte man bei der Umsetzung des Dianils vom 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds (siehe Diplomarbeit 1967) mit Metallsalzen erwarten. Entsprechende monomere Koordinationsverbindungen vom Anil des Salicylaldehyds werden von mehreren Autoren beschrieben. ⁶³⁻⁶⁵⁾

Doch es schlugen alle Versuche fehl, aus dem 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyddianil und Nickel-, Kobalt- und Kupfersalzen entsprechende polymere Verbindungen darzustellen. Es wurde zwar mit Kupfer (II) -salzen zum Beispiel ein metallhaltiges Polymeres erhalten, dem aber auf Grund der Analysenwerte keine eindeutige Struktur zugeordnet werden kann und das nicht weiter untersucht wurde.

4.1.7. MONOMERE VERBINDUNGEN DES 2.5-DIHYDROXYTEREPHTHAL-ALDEHYDS

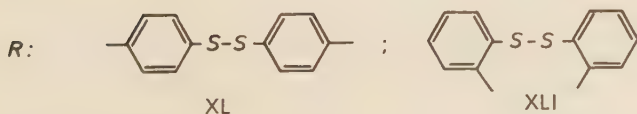
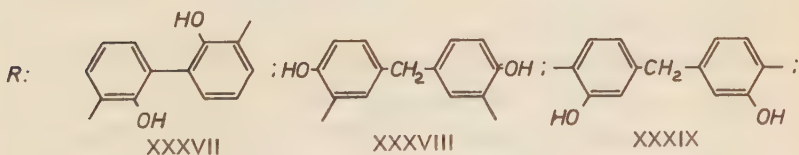
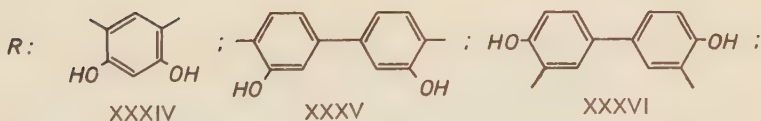
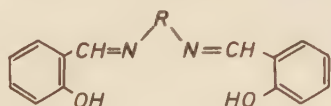
Für die unter 4.1.4. und 4.1.5. dargestellten polymeren SCHIFFschen Basen und Polychelate wurden aus 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd und o-Aminophenol folgende beiden monomeren Modellverbindungen dargestellt:



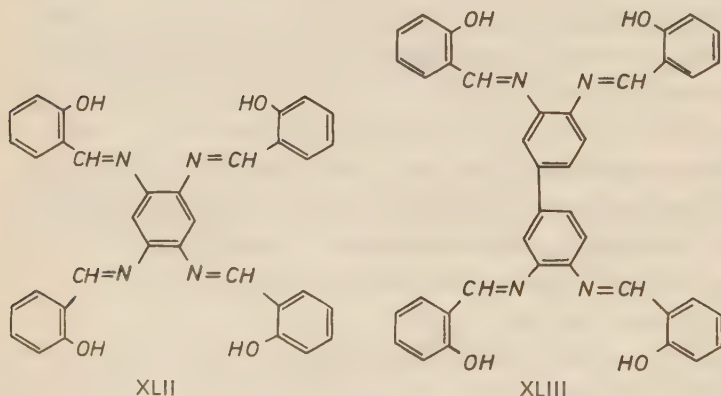
Die SCHIFFsche Base XXXIII besteht aus schwarzen Nadeln vom Schmelzpunkt 304°C und ist in organischen Lösungsmitteln löslich. Setzt man diese SCHIFFsche Base XXXIII mit Nickelacetat in wässrigem Dioxan um, so erhält man das entsprechende monomere Metallchelate XXXIIIa. Elementar- und Metallanalysen (siehe exp. Teil) bestätigen die angegebenen Strukturen. Das Nickelchelate ist ein schwarzes Pulver, das bis 350°C keinen Schmelzpunkt zeigt, sich aber bei höherer Temperatur zersetzt. In Eisessig, Dimethylacetamid und Dimethylformamid ist es löslich. In Eisessig wird diese Verbindung nicht hydrolysiert. Die IR-Spektren dieser beiden monomeren Modellverbindungen, deren charakteristische Frequenzen in Tabelle 6 zusammengestellt sind, dienen als Vergleichsspektren für die unter 4.1.4. und 4.1.5. beschriebenen polymeren SCHIFFschen Basen und Polychelate aus 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd und Diaminohydroxyverbindungen (siehe Tabelle 3, 4 und 5).

4.1.8. MONOMERE MODELLVERBINDUNGEN DES SALICYLALDEHYDS

Als weitere Modellsubstanzen für die oben dargestellten und beschriebenen polymeren SCHIFFschen Basen und Polychelate des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit Diamino- und Diaminohydroxyverbindungen wurden die entsprechenden monomeren SCHIFFschen Basen und Metallchelate vom Salicylaldehyd, die ja prinzipiell denselben Aufbau besitzen wie die entsprechende Untereinheit bei den Polymeren, dargestellt (sofern sie in der Literatur noch nicht beschrieben sind), zum anderen wurden sie als spektroskopische Vergleichssubstanzen (Vergleich ihrer IR-Spektren mit denen der entsprechenden oben beschriebenen Polymeren) und für Leitfähigkeitsmessungen benötigt. Es wurden folgende Modellverbindungen dargestellt:



Weiterhin wurden mit Tetraaminverbindungen folgende Modellverbindungen dargestellt:



Bei den monomeren SCHIFFschen Basen XXXIV bis XLIII handelt es sich um eine Reihe intensiv gelb bis rot gefärbter, löslicher und kristalliner Verbindungen (siehe Tabelle 20). Die Verbindungen XXXIV bis XXXIX besitzen jeweils zwei dreizählige Chelatzentren, die Verbindungen XLII und XLIII besitzen jeweils zwei vierzählige Chelatzentren.

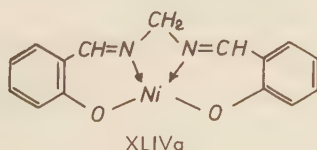
Die Chelatbildung dieser SCHIFFschen Basen wurde durch Umsetzung mit einem Metallsalz wie zum Beispiel Nickelacetat untersucht. Diese Reaktionen wurden in wässrigem Dioxan durchgeführt und man erhält so die entsprechenden monomeren Nickelchelate XXXIVa bis XXXIXa, XLIIa und XLIIIa. Es handelt sich hier um gelb bis braun gefärbte Produkte, die zum Teil in einigen organischen Lösungsmitteln löslich sind (siehe Tabelle 21). Sie zeigen unter dem KOFLER-Mikroskop bis 350° C keinen Schmelzpunkt und keine Zersetzung. Oberhalb dieser Temperatur zersetzen sie sich aber.

Die charakteristischen Absorptionsbanden der IR-Spektren einiger dieser monomeren

SCHIFF'schen Basen (XXXVI, XXXVIII) und Metallchelate (XXXVIa) sind oben (siehe Tabelle 3, 4, 5) als Vergleichssubstanzen bei den entsprechenden Polymeren angegeben. Die Werte der Elementar- und Metallanalysen der oben dargestellten Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein (siehe Tabelle 20, 21).

Die SCHIFF'sche Base XLI bildet mit Nickel- und Kupferacetat schwarz gefärbte Metallchelate, denen aber auf Grund ihrer Elementar- und Metallanalysen keine eindeutige Struktur zugeordnet werden kann. Vergleichbare Verbindungen sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Wegen der schlechten Löslichkeitsverhältnisse und Nichtverdampfbarkeit dieser beiden Verbindungen scheiden physikalische Methoden der Strukturaufklärung von vornherein aus. Die Aussagen der IR-Spektren reichen für die Strukturaufklärung nicht aus. Die SCHIFF'sche Base XL bildet mit Metallsalzen keine Chelate, was man auf Grund der Konfiguration der SCHIFF'schen Base, die ja kein Chelatzentrum besitzt, auch erwarten muß.

Die Umsetzung des Salicylaldehyds mit dem Dihydrochlorid des Methylendiamins ergibt in Gegenwart von Nickelacetat ein Chelat, das auch als Modellverbindung für das oben dargestellte und beschriebene Polymere IIa gilt. Die entsprechende monomere, metallfreie SCHIFF'sche Base konnte nicht dargestellt werden. Das Nickelchelate besitzt auf Grund seiner Elementar- und Metallanalysenwerte und seines IR-Spektrums folgenden Aufbau :



Diese Verbindung XLIVa besteht aus hellrotbraunen (in der Durchsicht olivgrünen) Kristallen, die in organischen Lösungsmitteln zum Teil löslich sind (siehe exp. Teil). Über 350°C tritt Zersetzung ein. Die relativ geringe Löslichkeit in Lösungsmitteln, die zur Molekulargewichtsbestimmung geeignet sind, und die Nichtverdampfbarkeit der Substanz bis 300°C machen eine Molekulargewichtsbestimmung bzw. ein Massenspektrum unmöglich.

Bemerkenswert ist hier das Auftreten eines Chelatvierringes, der offensichtlich durch die beiden benachbarten Chelatsechsringe stabilisiert wird.

4.2. HALBLEITEREIGENSCHAFTEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

4.2.1. PRINZIP DER LEITFÄHIGKEITSMESSUNG (VERSUCHSBESCHREIBUNG)

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der dargestellten polymeren und monomeren Verbindungen wurde hier die Messung der Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit durchgeführt. Hierzu wurden die zu messenden Substanzen zu Tabletten mit einer Schichtdicke von 0,02 bis 0,08 cm bei einem Durchmesser von 15 mm zusammengepreßt. Die Messungen wurden an der Luft, d.h. nicht im Vakuum oder in einer vorgegebenen Gasatmosphäre vorgenommen. Die verwendete Apparatur zeigt folgende Abbildung:

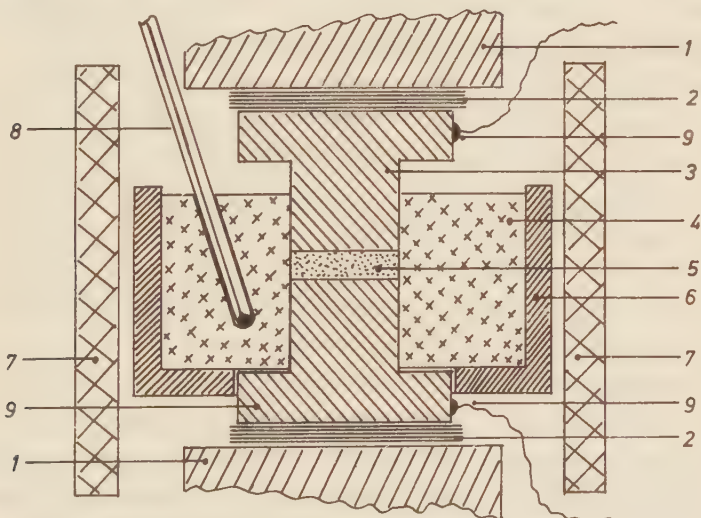


ABB. 1 Aufbau der Messzelle (Querschnitt)

- 1 = Stempel der hydraulischen Presse
 - 2 = Glimmerplattenisolierung
 - 3 = Edelstahl Elektroden
 - 4 = Teflonring
 - 5 = Probe (Tablette)
 - 6 = Messingring für den Teflonring
 - 7 = Mantelofen
 - 8 = Thermometer
 - 9 = Kontaktierung der Elektroden
- (Die ganze Messzelle ist mit Asbestband umwickelt)

Die Edelstahlelektroden (3) wurden mit Diamantpaste (Korngröße 3μ) poliert. Zwischen ihnen wurde die Probe mit Hilfe der hydraulischen Presse (1) mit einem Druck von 1500 kp. cm^{-2} an der Tablette während der ganzen Messung zusammengeedrückt. Die Isolierung der Elektroden (3) gegen die Stempel der hydraulischen Presse wurde mit Glimmerplatten (2) vorgenommen. Der Teflonschutzring (4) verhindert eine Verformung der zur Tablette gepreßten Probe nach der Seite hin, der Teflonring selbst wird wieder durch einen Messingring (6) vor Verformung senkrecht zur Druckrichtung der Presse bewahrt. Mit Hilfe eines regulierbaren, netzgespeisten Mantelofens (7), der zur Vermeidung von Brummeinstreuung aus dem Netz während der eigentlichen Messung kurzgeschlossen wurde, war es möglich, die Messanordnung in einer bestimmten Zeit (ca. 30 - 40 Minutenintervalle) auf eine konstante Temperatur aufzuheizen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einem Temperaturbereich von $25 - 140^{\circ} \text{C}$ durchgeführt. Die Apparatur wurde drei Stunden vor Beginn der Messung auf die obere Grenze des Temperaturbereichs bei ca. 140°C aufgeheizt. Dann wurde die erste Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Die weiteren Messungen wurden dann nach stufenweiser Abkühlung vorgenommen, d.h. nachdem die Heizleistung um eine bestimmte Stufe erniedrigt wurde, wurden jeweils nach einer Einstellzeit von ca. 30 - 40 Minuten, in der die Meßzelle eine konstante Temperatur erreicht, die Messung der Gleichstromleitfähigkeit durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem geeichten Thermometer, das sich tief in dem Teflonring (4) in einer entsprechenden Bohrung befindet. Die Strommessungen erfolgten mit einem KNICK-Amperemeter mit eingebauter stabilisierter Gleichspannungsquelle, ($U = 85 \text{ V}$) das einen Strommeßbereich von 10^{-5} bis 10^{-12} Ampere besitzt. Die zu messende Substanz wurde vor der Messung nochmals getrocknet (24 Stunden bei ca. 15 Torr und 80°C).

Aus dem durch die in Tablettenform gepreßten Proben fließenden Strom, der mit dem KNICK-Amperemeter gemessen wurde, kann die spezifische Leitfähigkeit bei einer vorgegebenen Temperatur T nach der Gleichung

$$\sigma_T = \frac{i \cdot d}{U \cdot F} \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (7)$$

berechnet werden.

Hierin bedeuten:

- i = Meßstrom in Ampere
- d = Schichtdicke der Probe in cm
- U = Spannung der eingebauten Spannungsquelle (hier 85 V) in Volt
- F = Querschnitt der Probe in cm²
(Meßzelle : F = 1,81 cm²)

Trägt man nun die für die verschiedenen Temperaturen T (°K) erhaltenen spezifischen Leitfähigkeiten σ_T als Logarithmus σ_T gegen die reziproke Temperatur T in einem Diagramm auf, so erhält man eine Punkteschar, durch die man eine Ausgleichsgerade legen kann. Für diese Ausgleichsgerade gilt die Beziehung (2) bzw. (3) (siehe Seite 11).

Aus den mathematischen Daten dieser Geraden wie Steigung und Achsenabschnitt läßt sich die thermische Aktivierungsenergie ΔE und der Präexponentialfaktor σ_0 bestimmen. Die charakteristischen Werte einer halbleitenden organischen Substanz werden in der Literatur allgemein mit $\sigma_{298^\circ K}$, σ_0 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und ΔE (eV) angegeben. Mehrfachmessungen an ein und derselben Substanz ergaben reproduzierbare Werte. In zwei Fällen wurde bei Zimmertemperatur die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit aufgenommen.

4.2.2. MESSERGEBNISSE DER POLYMEREN SCHIFFSCHEN BASEN

Nach dem oben beschriebenen Meßverfahren wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der hier dargestellten polymeren SCHIFFschen Basen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds gemessen. Die Meßergebnisse der SCHIFFschen Basen mit aliphatischen Diaminen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Mit Ausnahme der Werte der Verbindung I liegen die Werte für die spezifische Leitfähigkeit σ_T bei Zimmertemperatur ($\sigma_{298^\circ\text{K}}$) der SCHIFFschen Basen in einem Bereich von 10^{-14} bis $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Diese Werte sind größenordnungsmäßig mit den Werten anderer Autoren für andere, ähnliche polymere SCHIFFsche Basen vergleichbar.^{22, 23, 46)} Der Einfluß der Kettenlänge der aliphatischen Diaminokomponente auf die Leitfähigkeit ist nur gering. Hervorzuheben ist die relativ gute Leitfähigkeit der SCHIFFschen Base I (Polyazin) mit der Diaminokomponente Hydrazin. Diese Erscheinung könnte auf die in diesem Falle durchgehende Konjugation in der Polymerenkette, die bei den anderen SCHIFFschen Basen II bis VI nicht gegeben ist, zurückzuführen sein.

Die Meßergebnisse der polymeren SCHIFFschen Basen mit aromatischen Diamino- und Tetraaminoverbindungen sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Die Leitfähigkeitswerte für $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ liegen in einem Bereich von 10^{-10} bis $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, die Werte für die thermische Aktivierungsenergie ΔE in einem Bereich von 0,86 bis 1,67 eV. Die größte Leitfähigkeit besitzt die SCHIFFsche Base XIII mit der Diaminokomponente 4.4'-Diaminodiphenylamin, obwohl hier die durchgehende Konjugation in der Polymerenkette unterbrochen ist und man eher eine geringere Leitfähigkeit als zum Beispiel bei den Polymeren XVI oder XVII mit durchgehender Konjugation in der Polymerenkette erwarten müßte.

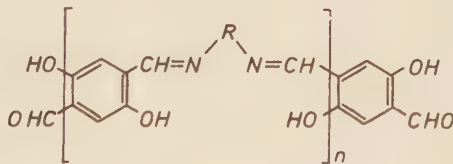
Die Polymeren XXI und XXII zeigen eine um drei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit. Diese Tatsache kann auf die höhere Vernetzung dieser Polymeren gegenüber den Polymeren X und XI zurückzuführen sein. Offenbar wirkt sich hier die chemische Konstitution des Polymeren auf die Leitfähigkeit aus.

Beim Vergleich der Leitfähigkeitswerte der Tabelle 7 und 8 erkennt man deutlich die Zunahme der Leitfähigkeit beim Übergang von der SCHIFFschen Base aus aliphatischen Diaminen zu denen aus aromatischen Diaminen. Sicherlich spielt hier die durchgehende Konjugation eine Rolle.

Die Meßergebnisse der polymeren SCHIFFschen Basen aus Diamino-(mono- bzw. di-) hydroxyverbindungen sind in der Tabelle 9 zusammengefaßt. Auch hier liegen die Werte für die Leitfähigkeit $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ in einem Bereich von 10^{-12} bis $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

TABELLE 7

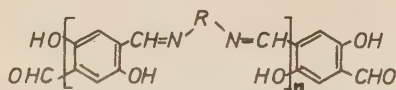
Leitfähigkeitswerte: Polym. SCHIFFsche Basen (aliphat. Diamine)



Nr.	Diaminokomponente $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$	$\sigma_{298^\circ\text{K}}$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	σ_0 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	ΔE eV
I	$\text{H}_2\text{N-NH}_2$	$3,9 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,90
II	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-NH}_2$	$8,3 \cdot 10^{-15}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	1,36
III	$\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$	$3,8 \cdot 10^{-14}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	0,72
IV	$\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$	$6,3 \cdot 10^{-15}$	$4,4 \cdot 10^0$	1,82
V	$\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_4\text{-NH}_2$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	1,22
VI	$\text{H}_2\text{N-} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{---} \end{array} \text{NH}_2$	$8,7 \cdot 10^{-16}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	1,64

TABELLE 8

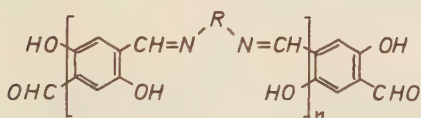
Leitfähigkeitswerte: Polym. SCHIFF. Basen (aromat. Di- u. Tetraaminoverbindungen)



Nr.	Diaminokomponente $H_2N-R^2-NH_2$	$\sigma_{298^\circ K}$ $\Omega^{-1} cm^{-1}$	σ_o $\Omega^{-1} cm^{-1}$	ΔE eV
VII	$H_2N-C_6H_4-NH_2(1.2)$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	0,93
VIII	$H_2N-C_{10}H_6-NH_2(1.8)$	$5,0 \cdot 10^{-15}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,91
IX	$H_2N-C_6H_4-NH_2(1.3)$	10^{-15}	-	-
X	$H_2N-C_6H_4-NH_2(1.4)$	$3,0 \cdot 10^{-14}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,16
XI		$8,5 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,17
XII		$2,5 \cdot 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	0,98
XIII		$2,9 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1,02
XIV		$6,0 \cdot 10^{-14}$	$9,5 \cdot 10^0$	1,67
XV		$3,2 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,89
XVI		$5,0 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,25
XVII		$8,7 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,86
XVIII		$5,6 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^0$	1,78
XIX		$1,1 \cdot 10^{-11}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	1,05
XX		$6,3 \cdot 10^{-13}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	1,27
XXI		$3,2 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1,13
XXII		$2,5 \cdot 10^{-10}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	1,01
XXIII		$4,6 \cdot 10^{-13}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	1,21

TABELLE 9

Leitfähigkeitswerte: Polymere SCHIFF'sche Basen (Diaminohydroxyverbindungen)



Nr.	Diaminokomponente $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$	σ 298°K $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	σ o $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	ΔE eV
XXIV		$4,5 \cdot 10^{-13}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,92
XXV		$4,0 \cdot 10^{-12}$	$5,1 \cdot 10^{-1}$	1,31
XXVI		$2,8 \cdot 10^{-15}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,33
XXVII		$2,6 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,14
XXVIII		$6,7 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,10
XXIX		$1,1 \cdot 10^{-14}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,48
XXX		$1,4 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	1,33

Vergleicht man die Leitfähigkeitswerte für die Verbindungen XXIV, XXV, XXVI und XXX mit denen der entsprechenden Verbindungen IX, XI und XII ohne o-ständige Hydroxylgruppen, so findet man mit einer Ausnahme (XXVI) eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Einführung der Hydroxylgruppen in die Diaminokomponenten.

Die in Tabelle 9 aufgeführten Polymeren kann man vom chemischen Aufbau in drei Gruppen einteilen. Allen drei Gruppen gemeinsam ist die statistische Verteilung der syn-anti Isomeren bei den Azomethingruppen und die freie Drehbarkeit um die Achse $=N-C-$ des Azomethinstickstoffatoms mit dem C-Atom der Diaminokomponente innerhalb der Polymerenkette (Drehbarkeit hier im Sinne der statistischen Verteilung der Lagen der Achsenliganden im Festkörper in Bezug auf die Drehachse).

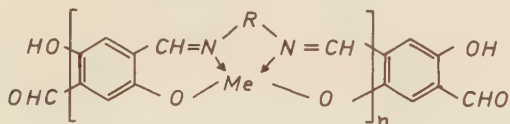
In der ersten Gruppe mit den Verbindungen XXIV und XXV findet man außer der oben genannten freien Drehbarkeit keine weitere innerhalb der Kette. Bei diesen relativ starren Molekülen findet man die höchsten Leitfähigkeitswerte und die niedrigsten Aktivierungsenergien.

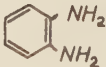
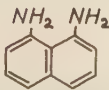
Die zweite Gruppe bilden die Verbindungen XXVI bis XXVIII; hier kommt zusätzlich eine freie Drehbarkeit um die $-C-C-$ Achse zwischen den aromatischen Ringen der Diaminokomponente. Die Leitfähigkeitswerte nehmen gegenüber der ersten Gruppe ab, die Aktivierungsenergien nehmen zu.

In der dritten Gruppe mit den Verbindungen XXIX und XXX schließlich kommt noch eine weitere Drehbarkeit hinzu. Hier haben wir es mit einer $-C-CH_2-C-$ Achse zu tun, die Möglichkeiten der Drehbarkeit innerhalb der Polymerenkette nehmen weiter zu. Hier findet man dann zwar gleichbleibende Leitfähigkeitswerte gegenüber denen der zweiten Gruppe, aber zunehmende Aktivierungsenergien. Man erkennt, daß mit zunehmender Beweglichkeit in der Polymerenkette die Leitfähigkeit abnimmt und die Aktivierungsenergie zunimmt.

TABELLE 10

Leitfähigkeitswerte: Polychelate (Diaminoverbindungen)



Nr.	Diaminokomponente $H_2N-R-NH_2$	Metall Me^{2+}	$\sigma_{298^\circ K}$ $\Omega^{-1} cm^{-1}$	σ_o $\Omega^{-1} cm^{-1}$	ΔE eV
IIa	$H_2N-CH_2-NH_2$	Ni^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^0$	1,22
IIIa	$H_2N-(CH_2)_2-NH_2$	Ni^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^0$	1,24
III b		Co^{2+}	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^0$	1,18
IVa	$H_2N-(CH_2)_3-NH_2$	Ni^{2+}	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^0$	1,03
Va	$H_2N-(CH_2)_4-NH_2$	Ni^{2+}	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^1$	1,05
VIIa		Ni^{2+}	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,68
VIIb		Co^{2+}	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,81
VIIc		Cu^{2+}	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,70
VIIId		UO_2^{2+}	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,79
VIIIa		Ni^{2+}	$4,9 \cdot 10^{-12}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	1,21

4.2.3. MESSERGEBNISSE DER POLYCHELATE

Die Meßergebnisse der Polychelate des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit aliphatischen und aromatischen Diaminoverbindungen und einigen Metallen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Die Werte für die Leitfähigkeit $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ liegen in einem Bereich von 10^{-10} bis $10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ein Unterschied in der Leitfähigkeit zwischen Polychelaten aus aliphatischen oder aromatischen Diaminoverbindungen besteht nicht, doch sind die Werte für die thermische Aktivierungsenergie bei den Polychelaten aus aromatischen Diaminoverbindungen durchweg niedriger als bei denen aus aliphatischen Diaminoverbindungen. Der Einfluß des Metallzentralatoms in den Polychelaten auf die Leitfähigkeit ist, wie am Beispiel der Verbindungen VIIa bis VIIc gezeigt werden kann, mit Werten für $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ zwischen $1,4 \cdot 10^{-10}$ und $1,9 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für die Metalle Cu^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} zu gering, um eine Reihenfolge dieser Metalle nach ihrer Leitfähigkeit aufzustellen. Die Unterschiede in den Leitfähigkeitswerten zwischen den angegebenen Metallen liegen im Fehlerintervall dieser Messungen ($0,5 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; d.h. ca. $\pm 5\%$).

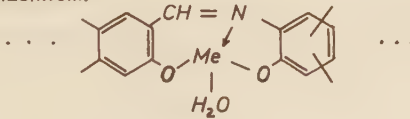
Vergleicht man die Meßergebnisse der Polychelate in Tabelle 10 mit den entsprechenden Meßergebnissen der metallfreien polymeren SCHIFFschen Basen in Tabelle 7 und 8, so erkennt man sehr deutlich in allen Fällen eine Steigerung der Leitfähigkeit durch die Metallchelatbildung um vier bis fünf Größenordnungen. Diese Tatsache ist vermutlich auf die Änderung der Molekülgestalt beim Übergang von der SCHIFFschen Base zum Metallchelat zurückzuführen. Während man bei den polymeren SCHIFFschen Basen freie Drehbarkeit in der Molekülkette vermuten muß, liegen die entsprechenden Polychelate durch die starre Anordnung um das Chelatzentrum gewissermaßen als Leiterpolymere vor, die eine erhebliche Starrheit im Makromolekül besitzen. Durch die Einebnung des Moleküls am Chelatzentrum haben wir eine Ausweitung des π -Systems und eine erhöhte Beweglichkeit der nicht durch Bindungen beanspruchten Elektronen.

Wenn trotzdem ein wesentlicher Unterschied in der Leitfähigkeit zwischen Polychelaten aus aromatischen und aliphatischen Diaminoverbindungen (bei gleichem

TABELLE 11

Leitfähigkeitswerte: Polychelate (Diaminohydroxyverbindungen)

Aufbau am Chelatzentrum:



Nr.	Diaminokomponente	$\sigma_{298^\circ\text{K}}$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	σ_o $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	ΔE eV
XXIVa		$1,4 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^0$	1,34
XXVa		$2,4 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,16
XXVIa		$3,5 \cdot 10^{-10}$ $3,7 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$ $5,4 \cdot 10^{-3}$	0,82 0,82
XXVIIa		$2,2 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	1,18
XXVIIIa		$2,5 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,93
XXIXa		$4,3 \cdot 10^{-12}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	0,74
XXXa		$3,5 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,94

Metallzentralatom) nicht feststellbar ist, so deutet das darauf hin, daß ein erheblicher Teil des Ladungstransportes über die Metallbrücke stattfindet. Darüberhinaus findet man bei den Polychelaten aus aromatischen Diaminoverbindungen, offensichtlich auf Grund des ebenen Molekülaufbaus und der damit verbundenen Beweglichkeit der nicht durch Bindungen beanspruchten Elektronen über das ganze Makromolekül, eine Abnahme der Aktivierungsenergie gegenüber der der Polychelate aus aliphatischen Diaminoverbindungen. Vergleichbare Meßergebnisse über ähnlich aufgebaute Polychelate gibt es in der Literatur noch nicht.

Die Meßergebnisse der anderen Polychelate des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit Diaminohydroxyverbindungen sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die Werte für die spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ liegen in dem Bereich zwischen 10^{-10} und $10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Als Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde die Verbindung XXVIa herausgesucht, und es wurden zwei voneinander unabhängige Messungen an dieser Substanz vorgenommen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 11 angegeben.

Auch hier bei diesen Polychelaten ist eine Steigerung der Leitfähigkeit mit dem Übergang von der polymeren SCHIFF'schen Base zum Polychelat um drei bis vier Größenordnungen zu beobachten. Die Gründe dafür sind vermutlich dieselben wie die oben bei den anderen Polychelaten angeführten.

Eine gute Leitfähigkeit zeigt das Polychelat XXIVa. Hier haben wir es mit dem Chelat zu tun, das von allen Chelaten dieser Gruppe (Tabelle 11) die größte Starrheit im Molekülaufbau besitzt. Wird diese Starrheit im Molekül unterbrochen, wie es beim Chelat XXVa der Fall ist, so fällt die Leitfähigkeit um drei Größenordnungen ab. Dasselbe Phänomen, nur schwächer ausgeprägt, findet man bei den Verbindungen XXVIa bis XXVIIIa.

Während wir in den Verbindungen XXVIa bis XXVIIIa nur eine freie Drehachse um die Verbindungslinie der beiden Benzolringe der Diaminokomponenten bei noch möglicher durchgehender Konjugation haben, liegt bei den Verbindungen XXIXa und XXXa außerdem noch eine weitere Beweglichkeit an der $-\text{CH}_2-$ Gruppe, die die beiden Benzolringe der Diaminokomponente verbindet, und eine unterbrochene Konjugation vor. Auch hier beobachtet man einen Leitfähigkeitsabfall beim Übergang vom starren zum weniger starren bzw. beweglicherem Molekülaufbau.

4.2.4. MESSERGEBNISSE DER KOORDINATIONSPOLYMEREN

Die Meßergebnisse der dargestellten Koordinationspolymeren des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds sowie seines Dioxims sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die Werte der spezifischen Leitfähigkeit $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ liegen in dem Bereich zwischen 10^{-10} und $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, die Werte für die thermische Aktivierungsenergie liegen zwischen 0,68 und 0,87 eV.

Diese Koordinationspolymeren sind durch Verknüpfung von Molekülen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds bzw. seines Dioxims über Metallatome entstanden. Sie können also nicht mit entsprechenden metallfreien Verbindungen verglichen werden, wie es für die oben beschriebenen Polychelate gemacht wurde.

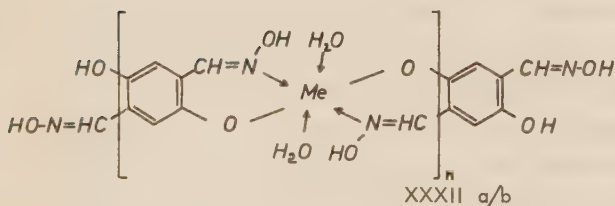
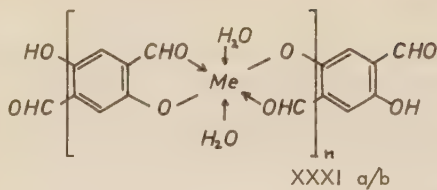
Ähnliche Polymere sind von DEWAR⁵²⁾ und KANDA⁵¹⁾ schon beschrieben, die hier gemessenen Werte für die Leitfähigkeit stimmen mit den von KANDA für die Leitfähigkeit seiner Polymeren ($10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) angegebenen Werten gut überein, nicht aber mit den von DEWAR für seine Polymeren angegebenen Leitfähigkeitswerten ($10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

4.2.5. MESSERGEBNISSE DER MONOMEREN MODELLVERBINDUNGEN

Die Meßergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an den monomeren Modellverbindungen des Salicylaldehyds sind in Tabelle 13 und 14 zusammengestellt. Tabelle 13 zeigt die Meßwerte für die monomeren SCHIFFschen Basen XXXIV bis XIL, Tabelle 14 die Werte für die monomeren Chelate XXXIVa bis XILa. Die Werte für die spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ liegen hier im Bereich zwischen 10^{-13} bis $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

TABELLE 12

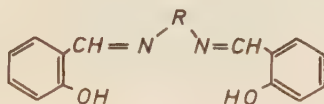
Leitfähigkeitswerte: Koordinationspolymere



Nr.	Metall Me ²⁺	σ 298°K $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	σ_o $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	ΔE eV
XXXIa	Ni ²⁺	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,68
XXXIb	Co ²⁺	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,87
XXXIIa	Ni ²⁺	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,87
XXXIIb	Cu ²⁺	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	0,76

TABELLE 13

Leitfähigkeitswerte: Monomere SCHIFF'sche Basen (Salicylaldehyd)

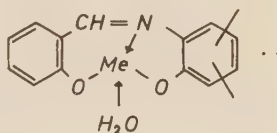


Nr.	Diaminokomponente $H_2N-R-NH_2$	$\sigma_{298^\circ K}$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	σ_o $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	ΔE eV
XXXIV		$5,6 \cdot 10^{-14}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	1,26
XXXV		$4,2 \cdot 10^{-14}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	1,03
XXXVI		$8,7 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,18
XXXVII		$7,6 \cdot 10^{-14}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,95
XXXVIII		$1,0 \cdot 10^{-14}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	0,93
XII		$9,1 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,32

TABELLE 14

Leitfähigkeitswerte: Monomere Nickelchelate (Salicylaldehyd)

Aufbau am Chelatzentrum:



Nr.	Diaminokomponente	$\bar{\nu}_{298^\circ\text{K}}$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_0$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	ΔE eV
XXXIVa		$2,1 \cdot 10^{-13}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	1,07
XXXVa		$2,5 \cdot 10^{-14}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,99
XXXVIa		$1,5 \cdot 10^{-14}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	1,01
XXXVIIa		$2,9 \cdot 10^{-13}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	1,30
XXXVIIIa		$3,0 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	1,05
XIIa		$2,9 \cdot 10^{-14}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	0,98

Der Übergang von der monomeren SCHIFFschen Base zum monomeren Metallchelate macht sich hier bei der Leitfähigkeit praktisch nicht bemerkbar. Vermutlich ist der Unterschied in Bezug auf den intramolekularen und intermolekularen Ladungstransport zwischen dem monomeren Molekül der SCHIFFschen Base und dem demgegenüber starren Molekül des Metallchelates nicht mehr so groß wie bei den entsprechenden Polymeren.

Die Leitfähigkeitswerte der monomeren Nickelchelate des Salicylaldehyds mit Äthylendiamin und o-Phenylendiamin als Diaminokomponente werden bei GOODEN⁶⁶⁾ mit $\sigma_{400^\circ\text{K}} = 3,4 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E = 1,05 \text{ eV}$ (Äthylendiamin) und $\sigma_{400^\circ\text{K}} = 7,4 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E = 1,70 \text{ eV}$ (o-Phenylendiamin), die der entsprechenden metallfreien, monomeren SCHIFFschen Basen mit $\sigma_{400^\circ\text{K}} = 6,0 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E = 2,80 \text{ eV}$ (Äthylendiamin) und $\sigma_{400^\circ\text{K}} = 1,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E = 2,80 \text{ eV}$ (o-Phenylendiamin) angegeben.

Bei GOODEN sind also die Leitfähigkeiten der metallfreien (monomeren) SCHIFFschen Basen größer als die der entsprechenden Nickelchelate. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen analogen polymeren SCHIFFschen Basen und Polychelaten des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds ist es, wie oben beschrieben, genau umgekehrt. Beim Vergleich der Werte der Tabelle 9 mit denen der Tabelle 13 erkennt man, daß mit einer Ausnahme (XXVI) die spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ bei den polymeren SCHIFFschen Basen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds besser ist als die der kristallinen monomeren SCHIFFschen Basen des Salicylaldehyds. Die Werte für die thermische Aktivierungsenergie dagegen sind bei den Polymeren und Monomeren annähernd von gleicher Größenordnung.

Der Vergleich der Werte der Tabelle 11 mit denen der Tabelle 14 zeigt, daß die Leitfähigkeitswerte der polymeren Metallchelate durchweg besser sind als die der entsprechenden monomeren Metallchelate.

Die Werte der thermischen Aktivierungsenergie bei den Polymeren sind im Durchschnitt niedriger als bei den Monomeren.

4.2.6. ÜBERSICHT ÜBER DIE MESSERGEBNISSE DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT

Die Werte für die spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ der polymeren SCHIFFschen Basen des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit einer Reihe von aliphatischen und aromatischen Diamino-, Diaminohydroxy- und Tetraaminverbindungen liegen in einem Bereich von 10^{-10} bis $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, wobei die meisten Polymeren in den Bereich von 10^{-13} bis $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ fallen (siehe Tabelle 7,8,9). Hieraus ist ersichtlich, daß die chemische Konstitution der Diaminokomponente nach den hier vorliegenden Meßergebnissen nur einen geringen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindungen hat. Bei Verwendung von Tetraaminverbindungen tritt vermutlich auf Grund der größeren Vernetzung der entstehenden polymeren SCHIFFschen Basen eine Steigerung der Leitfähigkeit auf (siehe Tabelle 8). Erst beim Übergang von der polymeren SCHIFFschen Base zu den entsprechenden Polychelaten tritt eine starke Erhöhung der Leitfähigkeit ein, und zwar um drei bis fünf Größenordnungen, was einmal auf die Starrheit der Polychelatmoleküle im Gegensatz zu den innerhalb der Polymerenkette frei drehbaren SCHIFFschen Basen zurückzuführen sein könnte; zum anderen wird auch ein beträchtlicher Teil des elektrischen Ladungstransportes über die bei den Polychelaten im Gegensatz zu den polymeren SCHIFFschen Basen vorhandene Metallbrücke im Chelatzentrum gehen (siehe Tabelle 10 und 11). Die höchste Leitfähigkeit unter den hier in dieser Gruppe dargestellten Polymeren findet man bei den Polychelaten, die im Makromolekül keine freie Drehbarkeit um eine -C-C- Achse oder -C-CH₂-C- Achse besitzen (Verbindungen IIa bis Va, VIIa, VIIIa und XXIVa).

Gibt es im Makromolekül eines Polychelates aber eine freie Drehbarkeit um eine -C-C- Achse, die die Einebnung des Moleküls unterbricht, so findet man gegenüber den eben aufgebauten Makromolekülen einen Abfall der Leitfähigkeit (Verbindungen XXVIa bis XXVIIIa).

Tritt zu der freien Drehbarkeit um eine -C-C- Achse noch eine erhöhte Beweglichkeit durch eine in die -C-C- Achse eingeschobene -CH₂-Gruppe hinzu, so wird

hierdurch und darüberhinaus durch die unterbrochene Konjugation der intramolekulare Ladungstransport erschwert, was am Abfall der Leitfähigkeit und an der Zunahme der thermischen Aktivierungsenergie erkennbar ist. In der Verbindung XXVa existiert nur jeweils ein Chelatzentrum pro Untereinheit des Polymeren. (Für das zweite Chelatzentrum fehlt die OH-Gruppe der Diaminokomponente .) Die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung liegt um drei Größenordnungen niedriger als bei dem Polymeren XXIVa, bei dem das zweite Chelatzentrum vorhanden und durch die Besetzung mit einem Metallzentralatom eine Einebnung des Moleküls eintritt. Neben diesem Effekt erfolgt außerdem der Ladungstransport über das bei Verbindung XXIVa (gegenüber der Verbindung XXVa) hinzugetretene Metallzentralatom. Die Leitfähigkeit der dargestellten Koordinationspolymeren XXXIa, XXXIb, XXXIIa und XXXIIb (siehe Tabelle 12) liegen in einem Bereich für $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ von 10^{-10} bis $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und die thermische Aktivierungsenergie liegt zwischen 0,68 und 0,87 eV.

Die Leitfähigkeitswerte der monomeren SCHIFFschen Basen des Salicylaldehyds mit Diaminohydroxyverbindungen und der entsprechenden monomeren Nickelchelate liegen in einem Bereich für $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ von 10^{-13} bis $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Der Unterschied in der Leitfähigkeit zwischen den metallfreien monomeren SCHIFFschen Basen und den entsprechenden monomeren Metallchelaten ist hier nicht groß. Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde an zwei Verbindungen (VIIa und XXVIa) untersucht. In einem Druckbereich von 200 bis 3000 kp. cm^{-2} nimmt die Leitfähigkeit nur um eine Größenordnung zu. Von einem Druck von ca. 1400 kp. cm^{-2} an tritt keine Änderung der Leitfähigkeit mehr ein.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

DARSTELLUNG DER VERBINDUNG I (ALLGEMEINE VORSCHRIFT I BIS XXIII)

332 mg (2 mMol) 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd werden in 25 ml Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2 mMol der Diaminokomponente in 25 ml Eisessig versetzt. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht. Nach je 12 Stunden gibt man noch 0,5 mMol Dialdehyd hinzu (Endgruppen). Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Methanol vorgewaschen. Das Reaktionsprodukt wird nacheinander je 8 Stunden im SOXLETH-Extraktor mit Wasser und Methanol/Aceton (1 : 1) extrahiert. Trocknung bei 80° C und ca. 15 Torr 24 Stunden lang (Einzeldaten siehe Tabelle 15 und 16).

DARSTELLUNG DER VERBINDUNG IIa (ALLGEMEINE VORSCHRIFT IIa - Va, VIIa UND VIIIa)

166 mg (1 mMol) 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd und 1 mMol Metallacetat werden in 25 ml Eisessig unter Zusatz von 0,1 g Natriumacetat unter Rühren innerhalb von 8 Stunden mit einer Lösung von 1 mMol der Diaminokomponente, gelöst oder suspendiert in 50 ml Eisessig, versetzt und am Rückfluß gekocht. Nach beendeter Zugabe der Diaminokomponente wird noch 8 Stunden die Reaktionslösung am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Aceton vorgewaschen. Die Polychelate werden dann nacheinander je 8 Stunden mit Wasser und Methanol/Aceton (1 : 1) erschöpfend extrahiert. Trocknung der Substanzen wie bei Verbindung I (siehe oben ; Einzeldaten der Polychelate siehe Tabelle 17).

DARSTELLUNG DER VERBINDUNG VIIa₁

238 mg (1 mMol) der polymeren SCHIFF'schen Base VII werden in 50 ml Dimethylacetamid suspendiert und mit 248 mg (1 mMol) Nickel (II) - acetattetrahydrat, gelöst in 5 ml Wasser, versetzt. Die Reaktionslösung wird insgesamt 36 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen wird der schwarze Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Aceton vorgewaschen und anschließend mit Wasser und Methanol/Aceton (1 : 1) je 8 Stunden erschöpfend extrahiert. Trocknung wie bei Verb. I (Einzeldaten siehe Tabelle 17).

DARSTELLUNG VON VIIa₂ UND VIIa₃

258 mg des Koordinationspolymeren XXXIa werden in 50 ml Dimethylacetamid (VIIa₃) bzw. in 50 ml Eisessig (VIIa₂) suspendiert bzw. gelöst und unter Rühren mit 200 mg o-Phenylendiamin versetzt. Die Suspension bzw. Lösung wird insgesamt 36 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und wie bei VIIa₁ beschrieben aufgearbeitet (Einzeldaten siehe Tabelle 17).

DARSTELLUNG VON VIIa*

248 mg (1 mMol) Nickel (II) - acetattetrahydrat und 1 mMol der Diaminokomponente werden in 25 ml Eisessig suspendiert und am Rückfluß gekocht. Innerhalb von 8 Stunden werden 166 mg (1 mMol) 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd, gelöst in 15 ml Eisessig, zu dieser Lösung hinzugegeben. Anschließend wird nach Zugabe von 50 mg Dialdehyd nochmal eine Stunde die Reaktionslösung am Rückfluß gekocht (Aldehydendgruppen). Der gebildete schwarze Niederschlag wird wie bei IIa beschrieben aufgearbeitet .

Ausbeute 36,9 % d. Theorie (Einzeldaten siehe Tabelle 17).

DARSTELLUNG VON VIIa₄

238 mg der SCHIFFschen Base VII werden in 50 ml wässrigem Methanol (50 %) suspendiert und mit 1 g Nickelacetattetrahydrat (Überschuß) 6 Tage lang bei Zimmertemperatur gerührt. Der dunkelgefärbte Niederschlag wird abgesaugt und wie bei IIa beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute 98 mg (30 % d. Th.)

Nickelgehalt: 5,4 %

DARSTELLUNG VON VIIa₅

238 mg der SCHIFFschen Base VII werden in 50 ml Dimethylformamid suspendiert und mit 1 g Nickelacetat (Überschuß) 2 Tage lang am Rückfluß gekocht. Der gebildete schwarze Niederschlag wird abgesaugt und wie bei IIa beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute 163 mg (50 % d. Th.)

Nickelgehalt: 17,03 %

DARSTELLUNG VON XXIV (ALLG. VORSCHRIFT FÜR XXIV BIS XXX)

166 mg (1 mMol) 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd werden mit 1 mMol der Diaminokomponente in 50 ml Eisessig unter Zusatz von 100 mg Natriumacetat 16 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser vorgewaschen. Anschließend wird das Reaktionsprodukt je 8 Stunden mit Wasser und Methanol/Aceton (1 : 1) erschöpfend extrahiert (Trocknung wie bei I beschrieben; Einzeldaten siehe Tabelle 18).

DARSTELLUNG VON XXIVa (ALLGEMEINE VORSCHRIFT FÜR XXIVa BIS XXXa)

166 mg (1 mMol) 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd werden mit 2 mMol Nickel-(II) -acetattetrahydrat und 100 mg Natriumacetat in 25 ml Eisessig gelöst und dann am Rückfluß gekocht. Allmähliche Zugabe von 1 mMol der Diaminokomponente, gelöst in 25 ml Eisessig. Die Reaktionslösung wird insgesamt 16 Stunden am Rückfluß unter Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und wie bei XXIV beschrieben aufgearbeitet (Einzeldaten siehe Tabelle 19).

DARSTELLUNG VON XXXIa (ALLGEMEINE VORSCHRIFT FÜR XXXIa UND XXXIb)

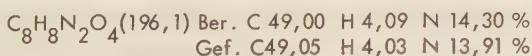
332 mg (2 mMol) 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd werden mit 2 mMol Metallacetat in 25 ml wässrigem Dioxan (50 %) 16 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und nacheinander je 8 Stunden mit Wasser und Methanol/Aceton (1 : 1) extrahiert. Trocknung wie bei II beschrieben. Die Koordinationspolymeren lösen sich nur wenig in Dimethylacetamid und zeigen bis 350° C keinen Schmelzpunkt (Einzeldaten siehe Tabelle 17).

DARSTELLUNG DES 2.5-DIHYDROXYTEREPHTHALALDEHYDDIOXIMS (XXXII)

332 mg (2 mMol) 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd gibt man zu einer Lösung von 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0,5 g Natriumacetat in 50 ml wässrigem Äthanol (50 %) und kocht die Lösung 4 Stunden am Rückfluß. Man läßt die Lösung über Nacht stehen und saugt dann den schwach gelblichen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und Methanol. Der Niederschlag wird aus Dioxan umkristallisiert. Man erhält blaßgelbe Nadeln und Stäbchen. Schmelzpunkt 259° C.

Ausbeute 224 mg (57 % d. Th.)

Löslich in Dioxan, Eisessig, Aceton und Äthanol.



DARSTELLUNG VON XXXIIa (ALLG. VORSCHRIFT FÜR XXXIIa UND XXXIIb)

392 mg (2 mMol) des Dioxims XXXII werden in 25 ml Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 2 mMol Metallacetat und 0,5 g Natriumacetat in 10 ml Wasser versetzt. Man kocht die Reaktionslösung vier Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Aceton gewaschen. Anschließend wird das Polymere je 8 Stunden mit Wasser und Methanol/Aceton (1 : 1) extrahiert.

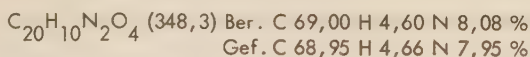
Trocknung wie bei I beschrieben (Einzeldaten siehe Tabelle 17).

DARSTELLUNG VON XXXIII

332 mg (2 mMol) 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd werden mit 436 mg (4 mMol) o-Aminophenol in 25 ml Dioxan 4 Stunden auf dem Wasserbad umgesetzt. Nach dem Abkühlen saugt man den schwarzen Niederschlag ab und wäscht mit Methanol und Äther. Umkristallisieren aus Dioxan ergibt schwarze, schimmernde Nadeln vom Schmelzpunkt 304°C .

Ausbeute 344 mg (49,5 % d. Th.)

Löslich in Eisessig, Aceton, Äthanol und Dioxan.



DARSTELLUNG VON XXXIIIa

348 mg (1 mMol) der SCHIFFSchen Base XXXIII werden in 25 ml Dioxan in der Wärme gelöst. Hierzu werden 496 mg (2 mMol) Nickel (II) -acetattetrahydrat, gelöst in 25 ml wässrigem Dioxan (50 %), hinzugesetzt. Die Reaktionslösung wird 4 Stunden auf dem Wasserbad umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird der schwarze Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Aceton gewaschen. Das Metallchelat wird aus Eisessig mit Wasser umgefällt. Schmelzpunkt über 350°C . Ausbeute 305 mg (48,4 % d. Th.)

Löslich in Eisessig, Dimethylacetamid und Dimethylformamid.

$C_{20}H_{12}N_2O_4Ni_2 \cdot 2H_2O$ (497,7) Ber. C 48,47 H 3,83 N 5,65 Ni 23,6 %
Gef. C 47,46 H 3,23 N 5,49 Ni 23,2 %

DARSTELLUNG VON XXXIV (ALLG. VORSCHRIFT FÜR XXXIV bis XLIII)

2,44 g (20 mMol) Salicylaldehyd werden mit 10 mMol der Diaminverbindung und 1 g Natriumacetat in 50 ml wässrigem Dioxan 4 Stunden unter Rühren auf dem Wasserbad kondensiert. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen. Umkristallisieren aus wässrigem Dioxan ergibt die SCHIFFSche Base. Die Substanzen wurden bei 80° C und ca. 15 Torr 24 Stunden lang getrocknet.

(Einzeldaten siehe Tabelle 20)

DARSTELLUNG VON XXXIVa(ALLG.VORSCHRIFT F. XXXIVa bis XILa,XLIIa u. XLIIIa)

2 mMol der SCHIFFSchen Base (XXXIV bis XIL, XLII und XLIII) werden in 35 ml Dioxan in der Siedehitze gelöst und mit 4 mMol Nickel (II) -acetattetrahydrat und 0,5 g Natriumacetat, gelöst in 20 ml wässrigem Dioxan, versetzt. Die Reaktionslösung wird 4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen. Umkristallisieren aus Dimethylacetamid ergibt das Nickelchelat. Trocknen der Substanz wie bei XXXIV beschrieben (Einzeldaten siehe Tabelle 21).

DARSTELLUNG VON XLIVa

2,44 g (20 mMol) Salicylaldehyd werden in 50 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 2,4 g (10 mMol) Nickel (II) -acetattetrahydrat in 30 ml wässrigem Methanol (50-proz.) versetzt. Hierzu gibt man eine Lösung von 1,2 g (10 mMol) Methylendiamindihydrochlorid in 10 ml Wasser. Unter allmählichem Zutropfen einer Lösung von 2 g Natriumacetat in 20 ml Wasser kocht man die Reaktionslösung 4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß. Nach dem Abkühlen saugt man den hellbraunen Niederschlag ab, wäscht mit viel Wasser und anschließend mit wenig

Methanol und Äther. Umkristallisieren aus Dioxan ergibt hellbraune, schuppige Kristalle, die bis 350° C keinen Schmelzpunkt besitzen. Sie sind etwas in Methanol, Äthanol, Dioxan, Aceton, Eisessig, Chloroform löslich, in Äther aber unlöslich (Einzeldaten siehe Tabelle 21).

DARSTELLUNG VON 4.4'-Diamino-3.3'-dihydroxydiphenylmethan

2,58 g (10 mMol) 4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxydiphenylmethan⁷²⁾ werden in 50 ml Eisessig und 50 ml Bromwasserstoff (48 %) 16 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Lösung wird im Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der verbleibende schmutzige Kristallbrei wird in wenig Wasser gelöst, mit Aktivkohle geklärt und filtriert. Das Filtrat wird genau neutralisiert, das Hydrobromid wird über die freie Base direkt in das Hydrochlorid überführt. Dieses wird nochmals durch Umkristallisation aus wässrigem Methanol gereinigt.

Ausbeute 1,08 g (35,7 % d. Th.)

Farblose Kristalle, Schmelzpunkt höher als 350° C. (Die freie Base ist an der Luft nicht beständig.)

$C_{13}H_{16}N_2O_2Cl_2$ (302,9) Ber. C 51,80 H 5,30 N 9,30 Cl 23,2 %
Gef. C 51,40 H 5,20 N 9,60 Cl 22,4 %

DARSTELLUNG VON 3.3'-Diamino-4.4'-dihydroxydiphenylmethan

3,30 g (10 mMol) 3.3'-Diamino-4.4'-dimethoxydiphenylmethan⁷³⁾ (als Hydrochlorid) werden wie beim Isomeren (siehe oben) mit Bromwasserstoff-Eisessig gespalten und aufgearbeitet. Die freie Base ist an der Luft beständig. Schmelzpunkt 210° C.

Ausbeute 1,47 g (65 % d. Th.)

$C_{13}H_{14}N_2O_2$ (230,0) Ber. C 67,97 H 6,10 N 12,20 %
Gef. C 67,25 H 6,03 N 11,73 %

TABELLE 15

Polymere SCHIFF'sche Basen des 2,5-Dihydroxyterephthaldaldehyds mit aliphatischen Diaminen.

Schmp. $\gtrsim$ 350°C. Darstellung wie bei I a)

Verbin- dung	Farbe der pulverigen Substanz	Löslich- keit ^{b)}		Lösung in H ₂ SO ₄	Ausb. %	Bruttoformel	Mol.- Gew. g/mol	Analysenwerte					
		DMA ^{c)}	DMF ^{d)}					C		H		N	
								Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I	rot	+	(+)	rot	85	(C ₈ H ₆ N ₂ O ₂) _n	(162) _n	59,3	58,4	3,70	4,07	17,32	17,62
II	dunkelbraun	+	(+)	braun	75	(C ₉ H ₈ N ₂ O ₂ · 2H ₂ O) _n	(213) _n	51,0	50,5	5,68	5,66	13,20	12,93
III	dunkelbraun	+	-	gelb	80	(C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂) _n	(190) _n	63,0	62,7	5,26	5,59	14,75	14,28
IV	dunkelbraun	+	-	gelb	72	(C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂) _n	(204) _n	64,9	64,5	5,90	5,69	13,80	13,96
V	dunkelbraun	+	-	braun	65	(C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂) _n	(218) _n	66,0	64,7	6,41	5,56	12,82	12,57
VI	okerfarben	+	(+)	braun	68	(C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ · 2H ₂ O) _n	(372) _n	67,8	67,2	7,53	6,75	7,53	7,67

a) siehe exp. Teil, Allgemeine Vorschrift

b) Es bedeuten: + in der Wärme löslich

(+) in der Wärme nur wenig löslich

- unlöslich

c) DMA: Dimethylacetamid

d) DMF: Dimethylformamid

Polymere SCHIFF'sche Basen des 2,5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit aromatischen Diaminen. Schmp. $> 350^{\circ}\text{C}$. Darstellung wie bei I a)

Verbin- dung	Farbe der pulverigen Substanz	Löslich- keit) DMA DMF	Lösung in H_2SO_4	Aus- beute %	Bruttoformel	Mol.- Gew. g/mol	Analysenwerte %							
							C		H		N		S	
							Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
VII	okerfarben	+	gelb	64	$(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	$(238)_n$	70,7	69,0	4,20	4,32	11,79	12,09	-	-
VIII	braun	+	braun	73	$(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	$(288)_n$	75,0	72,6	4,16	4,29	9,71	9,33	-	-
IX	braun	+	rot	59	$(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	$(238)_n$	70,7	68,1	4,20	4,99	11,79	11,93	-	-
X	braun	+	rot	66	$(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	$(238)_n$	70,7	69,8	4,20	4,62	11,79	10,77	-	-
XI	okerfarben	+	rot	71	$(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	$(314)_n$	76,4	73,6	4,45	4,67	8,92	8,34	-	-
XII	braun	+	rot	81	$(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	$(328)_n$	77,0	76,4	4,89	5,11	8,55	8,47	-	-
XIII	schwarz	+	braun	74	$(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	$(329)_n$	73,0	72,2	4,56	4,67	12,80	11,57	-	-
XIV	braun	+	rot	75	$(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5)_n$	$(378)_n$	63,5	63,4	3,70	3,79	7,40	6,91	8,5	8,5
XV	okerfarben	+	rot	68	$(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5)_n$	$(378)_n$	63,5	63,9	3,70	3,93	7,40	7,98	16,9	15,9
XVI	rot	+	violett	82	$(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	$(342)_n$	70,2	69,3	4,10	4,25	16,40	16,30	-	-
XVII	braun	+	violett	70	$(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	$(340)_n$	77,4	73,7	4,70	4,38	8,23	7,54	-	-
XVIII	gelb	+	rot	62	$(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3)_n$	$(330)_n$	72,9	70,1	4,25	4,99	8,50	8,01	-	-
XIX	braun	+	braun	69	$(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$	$(404)_n$	65,4	67,2	3,96	3,74	6,95	4,40	-	-
XX	braun	+	braun	63	$(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$	$(404)_n$	65,4	64,3	3,96	3,87	6,95	4,26	-	-
XXI	braun	+	braun	47	$(\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4)_n$	$(474)_n$	70,8	67,9	3,80	3,53	11,80	11,45	-	-
XXII*)	braun	+	braun	62	$(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4)_n$	$(398)_n$	66,2	64,4	3,51	4,91	14,05	13,82	-	-
XXIII	okerfarben	+	rot	61	$(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5)_n$	$(378)_n$	63,5	63,3	3,70	3,72	7,40	7,43	16,9	15,3

a) siehe entsprechende Fußnote Tabelle 15 67)

*) Darstellung der Diaminokomponente bei

TABELLE 17

Polychelate des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds und Koordinationspolymere.

Schmp. > 350° C.

Ver- bin- dung	Me- tail ^{a)}	Farbe der pulverigen Substanz	Lösung in H ₂ SO ₄	Dar- stel- lung a)	Aus- beute %	Bruttoformel	Mol- Gew. g/mol	Analysenwerte %					
								C		H		N	
								Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Ila	Ni	dunkelbraun	braun	Ila	64	(C ₉ H ₆ N ₂ O ₂ Ni) _n	(232) _n	46,5	47,2	2,59	3,08	12,1	11,1
IIla	Ni	schwarz	hellbraun	Ila	67	(C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ Ni) _n	(246) _n	48,8	49,1	3,25	3,77	11,4	11,2
IIlb	Co	"	gelb	Ila	63	(C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ Co) _n	(247) _n	48,8	51,2	3,25	4,72	11,4	12,3
IVa	Ni	"	braun	Ila	72	(C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂ Ni) _n	(260) _n	50,9	47,5	3,85	3,84	10,8	8,1
Va	Ni	"	braun	Ila	78	(C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₂ Ni) _n	(274) _n	52,6	54,9	4,39	4,53	10,2	9,4
VIIa [*]	Ni	"	rot	VIIa [*]	36	(C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ Ni · 2H ₂ O) _n	(330) _n	51,0	49,7	3,64	3,28	8,50	8,64
VIIa	Ni	"	rot	Ila	51	(C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ Ni · 2H ₂ O) _n	(330) _n	51,0	48,4	3,64	3,30	8,50	8,24
VIIa ₁	Ni	"	rot	VIIa ₁	66	(C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ Ni · 2H ₂ O) _n	(330) _n	51,0	53,3	3,64	3,59	8,50	8,25
VIIa ₂	Ni	"	rot	VIIa ₂	48	(C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ Ni · 2H ₂ O) _n	(330) _n	51,0	49,7	3,64	3,28	8,50	6,64
VIIa ₃	Ni	"	rot	VIIa ₃	13	(C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ Ni) _n	(295) _n	57,0	58,2	2,71	3,62	9,50	10,0
VIIb	Co	"	rotbraun	Ila	52	(C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ Co · 2H ₂ O) _n	(331) _n	50,8	54,4	3,63	3,17	8,45	9,33
VIIc	Cu	braun	braun	Ila	55	(C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ Cu) _n	(299) _n	56,1	56,8	2,68	2,81	9,36	9,85
VIIId	UO ₂ ²⁺	rotbraun	rot	Ila	61	(C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ U · 2H ₂ O) _n	(542) _n	31,0	33,2	2,21	2,45	5,16	6,36
VIIla	Ni	schwarz	braun	Ila	56	(C ₁₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ Ni) _n	(344) _n	62,8	65,8	2,90	3,08	8,15	7,90
XXXIa	Ni	"	rot	XXXIa	76	(C ₈ H ₄ O ₂ Ni · 2H ₂ O) _n	(258) _n	37,2	37,0	3,10	3,15	-	-
XXXIb	Co	"	rot	XXXIa	69	(C ₈ H ₄ O ₂ Co · 2H ₂ O) _n	(259) _n	37,1	37,2	3,09	3,06	-	-
XXXIIa	Ni	braun	gelb	XXXIIa	54	(C ₈ H ₄ N ₂ O ₂ Ni · 2H ₂ O) _n	(288) _n	33,4	34,5	3,47	3,40	9,70	9,80
XXXIIb	Cu	braun	gelb	XXXIIa	41	(C ₈ H ₄ N ₂ O ₂ Cu · 2H ₂ O) _n	(293) _n	32,7	32,6	3,41	3,69	9,55	9,15

a) siehe Fußnote Tabelle 15

^{*}) bzw. Metalloxid

TABELLE 18

Polymere SCHIFF'sche Basen aus 2,5-Dihydroxyterephthalaldehyd und Diaminohydroxyverbindungen.

Schmp. $\gtrsim 350^{\circ}\text{C}$. Darstellung wie bei XXIV

Ver- bin- dung	Farbe der pulverigen Substanz	Löslich- keit ^{a)} DMA DMF	Lösung in H ₂ SO ₄	Ausb. %	Bruttoformel	Mol.- Gew. g/mol	Analysenwerte						Literatur- zitat ^{b)}	
							C			H		N		
							Ber.	Gef.	Ber.	Ber.	Gef.	Ber.		Gef.
XXIV	schwarz	+	braun	57	(C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₄) _n	(270) _n	62,1	59,1	3,70	3,41	10,4	9,1	68)	
XXV	braun	+	violett	83	(C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₃) _n	(254) _n	66,1	64,3	3,84	3,87	11,0	10,3	-	
XXVI	"	+	violett	81	(C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₄) _n	(346) _n	69,2	68,5	4,05	4,46	8,1	7,8	69)	
XXVII	"	+	violett	76	(C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₄) _n	(346) _n	69,2	69,0	4,05	4,63	8,1	7,8	70)	
XXVIII	schwarz	+	rot	68	(C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₄) _n	(346) _n	69,2	68,9	4,05	4,16	8,1	8,1	71)	
XXIX	braun	+	rot	69	(C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₄) _n	(360) _n	70,0	67,1	4,45	4,39	7,8	7,7	-	
XXX	"	+	rot	76	(C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₄) _n	(360) _n	70,0	68,8	4,45	4,41	7,8	7,6	-	

a) siehe Fußnote Tabelle 15

b) Darstellung der Diaminokomponente

TABELLE 19

Nickelpolychelate des 2,5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit Diaminohydroxyverbindungen.

Schmp. $\geq 350^{\circ}\text{C}$. Darstellung wie bei XXXIVa a)

Verbin- dung	Farbe der pul- verigen Sub- stanz	Lösung in H_2SO_4	Ausb. %	Bruttoformel	Mol.- Gew. g/mol	Analysenwerte %							
						C		H		N		Ni	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
XXIVa	schwarz	rotbraun	48	$(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_{24}\text{Ni}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$	$(419)_n$	40,1	44,5	2,39	3,08	6,70	6,37	27,9	26,9
XXVa	"	rot	58	$(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_{23}\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$	$(328)_n$	51,3	50,1	3,05	3,43	8,55	7,87	17,7	17,0
XXVIa	"	violett	49	$(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_{24}\text{Ni}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$	$(495)_n$	48,5	50,1	2,83	3,22	5,66	5,37	23,6	23,5
XXVIIa	"	rotbraun	54	$(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_{24}\text{Ni}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$	$(495)_n$	48,5	47,9	2,83	2,94	5,66	5,60	23,6	22,6
XXVIIIa	"	"	43	$(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_{24}\text{Ni}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$	$(495)_n$	48,5	49,4	2,83	3,77	5,66	5,63	23,6	24,1
XXIXa	"	rot	46	$(\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_{24}\text{Ni}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$	$(509)_n$	49,6	49,6	3,15	4,21	5,51	4,70	23,0	22,7
XXXa	"	rotbraun	45	$(\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_{24}\text{Ni}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$	$(509)_n$	49,6	50,0	3,15	3,92	5,51	5,59	23,0	22,7

a) siehe Fußnote Tabelle 15

Monomere SCHIFF'sche Basen des Salicylaldehyds. Darstellung wie bei XXXIV a)

Die Verbindungen XXXIV bis XLIII sind in Dioxan und Eisessig löslich.

Ver- bin- dung	Beschreibung	Fp. °C	Ausb. %	Bruttoformel	Mol.- Gew. g/mol	Analysenwerte							
						C		H		N		S	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
XXXIV	rote Nadeln	195	34	$C_{20}H_{16}N_2O_4 \cdot 2H_2O$	384	62,6	61,9	5,21	5,15	7,3	6,7	-	-
XXXV	orange "	189	20	$C_{26}H_{20}N_2O_4$	424	73,5	73,1	4,72	5,10	6,6	6,1	-	-
XXXVI	orange "	252	21	$C_{26}H_{20}N_2O_4 \cdot 2H_2O$	460	68,0	68,1	5,21	4,82	6,1	5,9	-	-
XXXVII	rote "	191	20	$C_{26}H_{20}N_2O_4 \cdot 2H_2O$	460	68,0	67,4	5,21	4,95	6,1	5,7	-	-
XXXVIII	gelbe "	216	37	$C_{27}H_{22}N_2O_4$	438	74,9	73,9	5,01	5,44	6,4	6,1	-	-
XL	orange Plättchen	232	33	$C_{27}H_{22}N_2O_4$	438	74,9	73,9	5,01	5,07	6,4	6,2	14,0	14,0
XL	gelbe Kristalle	175	45	$C_{26}H_{20}N_2O_5S_2$	456	68,3	68,5	4,39	4,36	6,1	6,0	14,0	13,8
XLI	grüngelbe "	176	42	$C_{26}H_{20}N_2O_5S_2$	456	68,3	68,5	4,39	4,46	6,1	6,0	-	-
XLII	orange "	> 350	39	$C_{34}H_{26}N_4O_4 \cdot 2H_2O$	590	69,1	71,2	5,09	5,24	9,5	8,9	-	-
XLIII	orange "	249	41	$C_{40}H_{30}N_4O_4$	630	76,2	75,4	4,76	5,40	8,9	8,1	-	-

a) siehe Fußnote Tabelle 15

TABELLE 21

Nickelchelate des Salicylaldehyds. Schmp. > 350° C

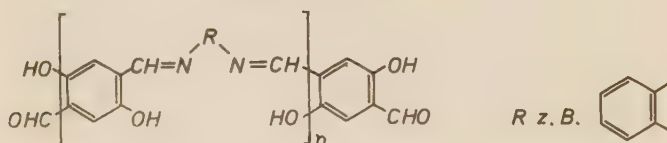
Ver- bin- dung	Beschreibung	Lös- lich- keit ^{a)} DMA	Dar- stel- lung a)	Ausb. %	Bruttoformel	Mol.- Gew. g/mol	Analysenwerte %							
							C		H		N		Ni	
							Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
XXXIVa	braunrote Kristalle	+	XXXIVa	15	$C_{20}H_{12}N_2O_4Ni \cdot 2H_2O$	497	48,2	47,4	3,23	3,98	5,63	5,32	23,6	21,84
XXXVa	okerfarb.	+	"	24	$C_{26}H_{16}N_2O_4Ni \cdot 2H_2O$	573	54,2	54,9	3,49	4,28	4,88	5,04	20,4	19,24
XXXVIa	dunkelbraunes Pulv.	+	"	31	$C_{26}H_{16}N_2O_4Ni \cdot 2H_2O$	573	54,2	53,2	3,49	3,94	4,88	5,09	20,4	19,08
XXXVIIa	okerfarb.	+	"	36	$C_{26}H_{16}N_2O_4Ni \cdot 2H_2O$	573	54,2	52,7	3,49	3,59	4,88	4,99	20,4	19,94
XXXVIIIa	gelbes	+	"	37	$C_{27}H_{18}N_2O_4Ni \cdot 2H_2O$	587	55,2	54,2	3,76	4,45	4,79	4,59	20,0	19,37
XLIa	okerfarb.	+	"	30	$C_{27}H_{18}N_2O_4Ni \cdot 2H_2O$	587	55,2	54,7	3,76	4,21	4,79	4,49	20,0	19,27
XLIIa	rote Nadeln	+	"	38	$C_{34}H_{22}N_4O_4Ni \cdot 2H_2O$	703	58,0	56,9	3,70	3,57	7,95	7,76	16,7	17,60
XLIIIa	rote Kristalle	+	"	51	$C_{40}H_{26}N_4O_4Ni$	743	64,4	64,1	3,50	3,68	7,52	7,30	15,7	15,18
XLIVa	hellbraune Schuppen	(+)	XLIVa	26	$C_{15}H_{12}N_2O_4Ni$	310	58,0	56,9	3,87	3,99	9,03	9,45	18,7	18,78

a) siehe Fußnote Tabelle 15

6. ZUSAMMENFASSUNG

Zielsetzung der Arbeit war die Darstellung von polymeren SCHIFF'schen Basen und Polychelaten des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds und die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten dieser Verbindungen.

Durch die Umsetzung des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit verschiedenen Diamino- und Tetraaminoverbindungen in Eisessig als Lösungsmittel wurde eine Reihe von 23 polymeren SCHIFF'schen Basen (siehe Aufstellung Seite 16) dargestellt, denen auf Grund der Elementaranalysen (siehe Tabelle 15 und 16) und IR-Spektren folgender Aufbau zukommt:



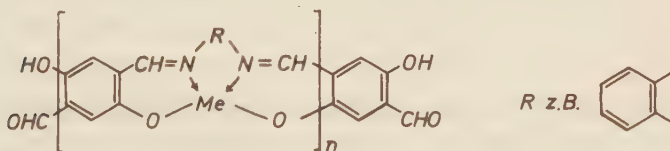
Der Vergleich der IR-Spektren einiger dieser Polymeren mit den Spektren der entsprechend aufgebauten bekannten monomeren Modellverbindungen des Salicylaldehyds zeigt Übereinstimmung in den charakteristischen Frequenzen.

Zur Erzielung einheitlicher Endgruppen wurde nach der Kondensation die polymere Verbindung noch einmal mit dem Dialdehyd umgesetzt. Als Diaminokomponente $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$ fanden verschiedene aromatische und aliphatische Diaminoverbindungen Verwendung. Bei den dargestellten Polymeren handelt es sich um eine Reihe dunkelgefärbter, in der Wärme in viel Dimethylacetamid, in einigen Fällen nur teilweise in Dimethylformamid lösliche, unschmelzbare und unter dem Mikroskop keine Kristallgestalt aufweisende Verbindungen, die durch erschöpfende Extraktion mit Wasser und Methanol/Aceton von löslichen Anteilen befreit wurden. Durch Säuren ($> 0,1 \text{ n}$) werden die Polymeren hydrolysiert, in konzentrierter Lauge tritt zum Teil Lösung, aber keine Hydrolyse ein. Gegen verdünnte Säuren ($< 0,1 \text{ n}$) sind die Polymeren beständig.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ dieser polymeren SCHIFF'schen

Basen liegt in dem Gesamtbereich zwischen $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 2,9 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bis $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 8,7 \cdot 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, zumeist um 10^{-13} bis $10^{-15} \Omega^{-1}$. Ein Einfluß der chemischen Konstitution der Diaminokomponente der SCHIFF-schen Base auf die elektrische Leitfähigkeit innerhalb dieser Reihe konnte in geringem Maße beim Übergang von aliphatischen zu aromatischen Diaminokomponenten beobachtet werden. Die Polymeren aus Tetraaminverbindungen zeigen vermutlich auf Grund der Vernetzung eine höhere Leitfähigkeit als die Polymeren aus Diaminverbindungen.

Einige dieser polymeren SCHIFF-schen Basen besitzen vierzählige Chelatzentren und bilden bei ihrer Darstellung in Gegenwart bestimmter Übergangsmetalle in Eisessig als Lösungsmittel Polychelate (siehe Aufstellung Seite 21), die auf Grund der Elementar- und Metallanalysen (siehe Tabelle 17) folgenden Aufbau besitzen:



Ein Vergleich der IR-Spektren einiger als Beispiele benutzter Polychelate mit denen bekannter, monomerer Modellverbindungen des Salicylaldehyds zeigt eine gut Übereinstimmung in den charakteristischen Frequenzen.

Auch hier wurde zur Erzielung einheitlicher Endgruppen nach der Kondensation das Polymere noch einmal mit dem Dialdehyd umgesetzt. Als Diaminokomponente $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ konnten nur Methyldiamin, Äthyldiamin, Propyldiamin (1.3), Butandiamin (1.4), o-Phenyldiamin und 1.8-Diaminonaphthalin eingesetzt werden. (Nur diese Diaminokomponenten bilden mit 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd Polymere mit Chelatzentren.)

Mit diesen Diaminokomponenten wurde das entsprechende polymere Nickelchelate, mit Äthyldiamin auch das Kobaltchelate und mit o-Phenyldiamin auch das Kobalt-, Kupfer- und Uranylchelate dargestellt. Bei diesen Polychelaten handelt es

sich um dunkel bis schwarz gefärbte, unschmelzbare Pulver, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und keine Kristallgestalt zeigen. Durch erschöpfende Extraktion mit Wasser und Methanol/Aceton wurden sie von löslichen Anteilen befreit. Diese Polychelate sind gegen Laugen beständig, mit Säuren ($> 0,1 \text{ n}$) tritt vollständige Hydrolyse ein, mit verdünnten Säuren ($< 0,1 \text{ n}$) erfolgt Herauslösung des Metalls aus dem Chelatzentrum.

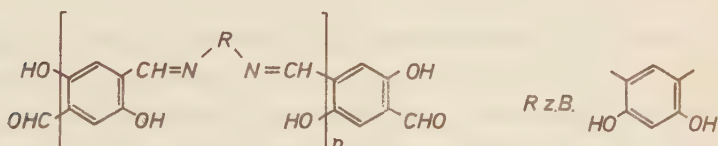
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit dieser Polychelate liegt in einem Gesamtbereich von $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 1,0 \cdot 10^{-10}$ bis $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 4,9 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, zu- meist bei $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beim Übergang von der metallfreien SCHIFFschen Base zum Polychelat tritt somit eine Erhöhung der Leitfähigkeit um vier bis fünf Größenordnungen ein, was auf den starren Molekülaufbau und den erleichterten Transport der Ladungsträger über das Metallzentralatom zurückzuführen sein wird. Der Einfluß des Metallzentralatoms im Polychelat auf dessen elektrische Leitfähigkeit ist bei den hier untersuchten Metallen Nickel, Kobalt und Kupfer sehr gering. Das aus 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd, Äthylendiamin und Kobaltacetat gebildete Polychelat ist nicht in der Lage, wie das entsprechende monomere "Salcomin", ein Molekül Sauerstoff reversibel aufzunehmen. Dieser Tatbestand wurde durch einen Katalyseversuch mit diesem Polymeren festgestellt (Katalytische Oxidation von Phenolen zu Chinonen).

Die prinzipiell verschiedenen möglichen Reaktionswege zur Darstellung obiger Polychelate wurden näher am Beispiel der Umsetzung des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit o-Phenylendiamin und Nickelacetat untersucht. Drei mögliche Methoden wurden festgestellt:

- a) Umsetzung der 3 Komponenten in einer Lösung.
- b) Bildung und Isolierung der polymeren SCHIFFschen Base aus Dialdehyd und Diaminokomponente und Umsetzung dieses Polymeren mit einem Metallsalz.
- c) Bildung und Isolierung des Koordinationspolymeren aus Dialdehyd und Metallsalz und Umsetzung desselben mit der Diaminokomponente.

Es wird in allen drei Fällen ein Nickelpolychelate gleicher Zusammensetzung erhalten. Alle anderen hier beschriebenen Polychelate werden sicherlich auch nach diesen Methoden darstellbar sein.

Durch Umsetzung von 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd mit einigen aromatischen Diamino(mono- bzw. di-)hydroxyverbindungen wurde eine weitere Reihe von 7 polymeren SCHIFFschen Basen dargestellt, die auf Grund der zur Aminogruppe o-ständigen Hydroxylgruppe auch Chelatzentren besitzen. Diese Reihe polymerer SCHIFFscher Basen (siehe Aufstellung Seite 30) besitzt auf Grund der Elementaranalysen (siehe Tabelle 18) sowie der IR-Spektren folgenden Aufbau:

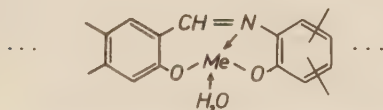


Die IR-Spektren einiger dieser polymeren SCHIFFschen Basen stimmen mit den Spektren der hier erstmals dargestellten monomeren Modellverbindungen des Salicylaldehyds und des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds in den charakteristischen Frequenzen überein.

Bei diesen Polymeren handelt es sich um dunkelgefärbte, unschmelzbare Pulver, die in viel Dimethylacetamid und nur sehr wenig in Dimethylformamid löslich sind. Gegen verdünnte Säuren und Laugen sind sie nicht hydrolysebeständig.

Die elektrische Leitfähigkeit dieser polymeren SCHIFFschen Basen liegt in einem Bereich von $\sigma_{298^\circ K} = 1,4 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bis $\sigma_{298^\circ K} = 2,8 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, zumeist aber bei ca. 10^{-12} bis $10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Der Vergleich mit den Werten der polymeren SCHIFFschen Basen aus Diaminverbindungen (mit keiner zur Aminogruppe o-ständigen Hydroxylgruppe) zeigt, daß durch die Einführung der Hydroxygruppe bei der Diaminokomponente die Leitfähigkeit ansteigt.

Diese polymeren SCHIFF'schen Basen enthalten dreizählige Chelatzentren. Die Kondensation des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit den Diaminohydroxyverbindungen in Gegenwart von Nickelacetat wurde durchgeführt und man erhält eine Reihe von 7 Polychelaten (siehe Tabelle 19), die alle am Chelatzentrum folgenden Aufbau besitzen:

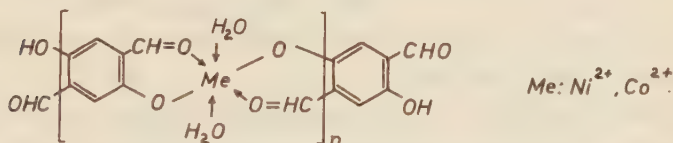


Es handelt sich hier um dunkelgefärbte, unschmelzbare Pulver, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und keine Kristallgestalt erkennen lassen.

Elementar- und Metallanalysen sowie IR-Spektren (Vergleich mit den in den charakteristischen Werten übereinstimmenden Spektren der hier erstmals dargestellten monomeren Modellverbindungen des Salicylaldehyds und des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds) bestätigen die angegebenen Strukturen. Mit verdünnten Säuren tritt Hydrolyse ein, gegen verdünnte Laugen sind die Polychelate bei Zimmertemperatur beständig.

Die elektrische Leitfähigkeit dieser Nickelpolychelate liegt in einem Bereich von $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 1,4 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bis $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 2,4 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, zumeist aber bei ca. 10^{-10} bis $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Auch bei diesen Polychelaten kann man eine Steigerung der Leitfähigkeit beim Übergang von der polymeren SCHIFF'schen Base (mit freier Drehbarkeit innerhalb der Polymerenkette) zum entsprechenden Polychelat (mit starrer Molekülanordnung) um zwei bis drei Größenordnungen beobachten.

Stickstofffreie, metallhaltige Polymere erhält man bei der Umsetzung des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit Metallsalzen. Diese Koordinationspolymeren besitzen auf Grund der Elementar- und Metallanalysen (siehe Tabelle 17) sowie der IR-Spektren folgenden Aufbau:

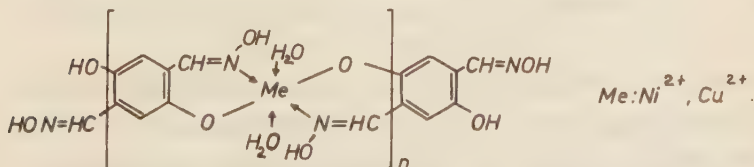


Der Vergleich der IR-Spektren dieser Koordinationspolymeren mit den entsprechenden bekannten, monomeren Verbindungen des Salicylaldehyds bestätigt die angegebene Struktur.

Die Verknüpfung der monomeren Bausteine erfolgt hier durch das zentrale Metallatom. Diese Polymeren sind schwarze, unschmelzbare Pulver mit nicht erkennbarer Kristallgestalt, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Nur ein geringer Anteil ist etwas in Dimethylacetamid löslich. Gegen verdünnte Säuren und Laugen sind diese Polymeren nicht hydrolysebeständig. Die Umsetzung dieser Polymeren mit Diaminen (wie zum Beispiel mit o-Phenylendiamin) ergibt die schon oben beschriebenen Polychelate.

Von ähnlichem Aufbau sind die Koordinationspolymeren des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyddioxims, deren Strukturen ebenfalls durch Elementar- und Metallanalysen (siehe Tabelle 17) sowie IR-Spektren bestätigt werden.



Auch diese Polymeren sind dunkelgefärbte, unschmelzbare Pulver, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und keine Kristallgestalt erkennen lassen.

Die elektrische Leitfähigkeit dieser Koordinationspolymeren liegt in einem Bereich von $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 3,3 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bis $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 4,6 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; diese Werte findet man auch für ähnlich gebaute, in der Literatur beschriebene Koordinationspolymere.

Versucht man aus dem Dianil des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds mit Metallsalzen ähnliche, analog gebaute Koordinationspolymere zu erhalten, so erhält man nur ein metallhaltiges, aber uneinheitliches, nicht näher untersuchtes Polymeres.

Eine Reihe monomerer Modellverbindungen wurde aus Salicylaldehyd mit verschiedenen Di- und Tetraamino- sowie Diaminohydroxyverbindungen und aus 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyd mit o-Aminophenol hier erstmals dargestellt. Sie dienen einmal als Modellsubstanzen zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und ihrer Chelatbildungsfähigkeit mit Übergangsmetallen wie zum Beispiel Nickel, zum anderen dienen ihre IR-Spektren zum Vergleich mit denen der entsprechenden Polymeren, wie sie oben beschrieben sind, und damit zum Konstitutionsbeweis der entsprechenden polymeren Verbindungen.

Die monomeren SCHIFFschen Basen des Salicylaldehyds sind gelb-bis braungefärbte, kristalline Produkte. Die monomere SCHIFFsche Base des 2.5-Dihydroxyterephthalaldehyds ist ein schwarzes, kristallines Produkt. Mit einem Metallsalz wie Nickelacetat bilden diese SCHIFFschen Basen monomere Metallchelate (siehe Tabelle 20 und 21).

Die elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{298^\circ\text{K}}$ der monomeren SCHIFFschen Basen liegt in der Größenordnung von $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und die der monomeren Nickelchelate ebenfalls von $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Der Vergleich mit den oben beschriebenen Leitfähigkeitswerten der polymeren SCHIFFschen Basen und Polychelate zeigt, daß sich hier überraschend bei den Monomeren der Übergang von der metallfreien SCHIFFschen Base zum Metallchelat in der Leitfähigkeit nicht bemerkbar macht.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) A. Pocchettino; Acad. Linei Rendiconti 15,355 (1906)
- 2) J. Königsberger; Ann. Phys. 32,179 (1910)
- 3) A.T. Vartanyan; J. phys. Chem. (UdSSR) 22,769 (1948)
- 4) D.D. Eley; Nature 162,819 (1948)
- 5) D.D. Eley und G.D. Parfitt; Trans. Farad. Soc. 51,1529 (1955)
- 6) D.D. Eley und H. Inokuchi et al. Discuss. Farad. Soc. 28,54 (1959)
- 7) Szent-Györgyi; Sci. 95,609 (1941)
- 8) E. Rexer (Herausgeber); Organische Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin 1966 (Deutsche Übersetzung)
- 9) F. Gutmann und L.E. Lyons; " Organic Semiconductors ", Wiley, New York 1967
- 10) C. Hamann; Phys. stat. sol. 12,483 (1965)
- 11) G. Kossmehl und G. Manecke; Chem. Ing. Techn. 39,1041 (1967)
ibid. 39,1079 (1967)
- 12) Le Blanc; J. chem. phys. 35,1275 (1961)
- 13) G. D. Thaxton; J. phys. Chem. 66,2461 (1962)
- 14) F. Trendelenburg; Naturwissenschaft. 2,25 (1963)
- 15) J. I. Katz; J. chem.Phys. 39,1683 (1963)
- 16) A.R. Ubbelohde; DBP 1034273 (1958)
- 17) B. S. Wildi et al.; USP 3009981 (1961)
- 18) M. Calvin; USP 3057947 (1962)
- 19) G.B.F. Goff; Brit. Pat. 804911 (1958)
- 20) G. B. Carpenter et al.; USP 2765354 (1956)
- 21) H. Naarmann; DBP 1198553 (1965)
- 22) J. W. Akitt; Makromol. Chem. 56,195 (1963)
- 23) Yu. A. Popov; Vysokomol. Soed. 3,321 (1963)
- 24) C. S. Marvel und J. H. Rassweiler; J. Am. Chem. Soc. 80,1197 (1958)
- 25) A. A. Berlin und L. G. Cherkshina et al.; Vysokomol. Soed. 4,376 (1962)

- 26) W. Hanke; Z. Chem. 6,69 (1966)
- 27) G. Manecke und D. Währle; Makromol. Chem. 102,1 (1967)
- 28) S. Kanda und S. Kawaguchi; J. chem. Phys. 34,1070 (1961)
- 29) P. Pfeiffer; Ann. 503,84 (1933)
- 30) E. Borton; J. Chem. Soc. 1965,4438
- 31) M. J. S. Dewar; J. Am. Chem. Soc. 86,1592 (1964)
- 32) C. S. Marvel und N. Tarköy; J. Am. Chem. Soc. 79,6000 (1957)
- 33) C. S. Marvel und N. Tarköy; *ibid.* 80,832 (1958)
- 34) C. S. Marvel und P. V. Bonsignore; *ibid.* 81,2668 (1959)
- 35) H. A. Goodwin und J. C. Bailar jr.; J. Am. Chem. Soc. 83,2467 (1961)
- 36) T. N. Lebsadze und U.A. Chkhartishvili; Vysokomol. Soed. 10B,609 (1968)
- 37) J. Laverty; Pol. Lett. (Part B) 7,161 (1969)
- 38) Gershuns; Ukr. Chim. Zhur. 30, (11) 1195
- 39) E. Bayer; Ber. 90,2785 (1957)
- 40) E. Bayer; Angew. Chem. 2,76 (1964)
- 41) U. Krässig und G. Gräber; Makromol. Chem. 17,131 (1955)
- 42) M. S. Calvin; J. Am. Chem. Soc. 69,1816 (1947)
- 43) A. F. Joffe; Halbleiterphysik, Moskau-Leningrad (1957)
- 44) A. Epstein und B. Wildi; J. chem. Phys. 32,324 (1960)
- 45) R. Mc Neill und D.E. Weiss; Austr. J. Chem. 12,643 (1959)
- 46) Ya. A. Popov; Vysokomol. Soed. 7,835 (1965)
- 47) A. W. Topchiev, Yu. V. Korshak und B. E. Davydov et al.; Doklad. Akad. Nauk SSR 147,635 (1962)
- 48) A. W. Topchiev, Yu. V. Korshak und Yu. A. Popov; J. polymer. Sci. (Part C) 4,1305 (1963)
- 49) C.A. Lapitzkii et al.; Vysokomol. Soed. A9,2,2001 (1967)
- 50) J. Danhäuser und G. Manecke; Makromol. Chem. 84,238 (1965)
- 51) S. Kanda; J. chem. Phys. 34,1070 (1961)
- 52) M. J. S. Dewar; J. Am. Chem. Soc. 86,1592 (1964)
- 53) B. A. Bolto und D. E. Weiss; Austr. J. Chem. 15,613 (1962)

- 54) C. S. Marvel, S. A. Aspey und E. A. Dudley; J. Am. Chem. Soc. 78,4905 (1956)
- 55) M. Calvin und R.H. Bailes; J. Am. Chem. Soc. 68,2254 (1946)
- 56) H. M. Van Dort und H. J. Geursen; Rec. Trav. Chim. 5,520 (1967)
- 57) P. Pfeiffer und H. Pfitzner; J. prakt. Chem. (2), 145,243 (1936)
- 58) O. L. Brady und M. Muers; J. Chem. Soc. 1930,1599
- 59) P. Pfeiffer und H. Saure; Ber. 74B,935 (1941)
- 60) L. Ka brt und Z. Holzbecher; Coll. Czech. Chem. Com. 33,3734 (1968)
- 61) A. E. Martell und M. Calvin, " Die Chemie der Metallchelateverbindungen " 1. Auflg., Seite 52, Fußnote 94
- 62) E. G. Cox und F.W. Pinkard; J. Chem. Soc. 1935,459
- 63) S. Yamada und H. Nishikawa; Bull. Chem. Soc. Jap. 36,755 (1963)
ibid. 38,1506 (1965)
- 64) Y. A. Kogan und O. A. Osipov; Doklad. Akad. Nauk. 153,594 (1947)
- 65) M. v. Stackelberg; Z. anorg. Chem. 253,136 (1947)
- 66) E. W. Gooden; Austr. J. Chem. 18,637 (1965)
- 67) P. Nietzki und E. Hagenbach; Ber. 20,334
- 68) R. Typke; Ber. 16,555 und Kostanecki; Ber. 21,3116
- 69) E. Burkhardt und E. Wood; J. Chem. Soc. 1929,154
- 70) P. Kunze; Ber. 21,3332
- 71) O. Diels; Ber. 35,308
- 72) J. Finger; J. prakt. Chem. (2), 79,495
- 73) DRP 140690 v. 21.9.1901; BASF; (C. 1903 I,1010)

Am 18.10.1937 wurde ich, Werner E. Wille, in Berlin als Sohn des Kaufmanns Erich R. Wille und seiner Ehefrau Lucie Wille geb. Liesegang, geboren.

Einem durch Kriegseinwirkungen stark gestörten Schulbesuch in den Jahren 1944 und 1945 folgten von 1946 bis 1949 drei Schuljahre an der Grundschule in Berlin-Neukölln. Meine Schulzeit am Evangelischen Gymnasium (Humanistisches Gymnasium) von 1949 bis 1957 wurde im Frühjahr 1957 mit dem Abitur beendet.

Im Sommersemester 1957 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert.

Im Sommersemester 1962 legte ich die Diplomvorprüfung ab. Nachdem ich im Sommersemester 1965 die Diplomhauptprüfung abgelegt hatte, begann ich unter Leitung von Professor Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit ("Versuche zur Darstellung einiger polymerer Metallchelate aus aromatischen Diamino- und Dihydroxydialdehyden"), die ich Ende 1966 abschließen konnte.

Anfang 1967 begann ich mit den Untersuchungen für die vorliegende Dissertation. Meine bevorzugten Interessen im Rahmen des naturwissenschaftlichen Studiums konzentrierten sich auf die Probleme der Geologie, Mineralogie und der elektronischen Meßtechnik.

